Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas ferroelétricas a base de $(K\ Ba)(Nb\ Ni)O_3$ para potenciais aplicações fotovoltaicas

Ronaldo Crosio Gennari

Editora Poisson

Ronaldo Crosio Gennari

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas ferroelétricas a base de (K Ba)(Nb Ni)O_3 para potenciais aplicações fotovoltaicas

1ª Edição

Belo Horizonte

Editora Poisson

2025

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
MSc. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MSc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
MSc. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G333 GENNARI, Ronaldo Crosio

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas ferroelétricas a base de (K Ba)(Nb Ni)O_3 para potenciais aplicações fotovoltaicas/ GENNARI, Ronaldo Crosio – Belo Horizonte MG: Editora Poisson, 2025

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-578-6
DOI: 10.36229/978-65-5866-578-6

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Engenharia 2. Ciência dos Materiais.
I. GENNARI, Ronaldo Crosio II. Título.

CDD-620

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterado.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Esse e outros títulos podem ser baixados gratuitamente em www.poisson.com.br
Entre em contato pelo contato@poisson.com.br

Autor

Ronaldo Crosio Gennari

O autor é Doutor em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de São Paulo e desenvolve pesquisa na área de Cerâmicas para Aplicação em Energia, particularmente com perovskitas multiferróicas (piezoelétricas, fotoluminescentes, ferroelétricas e fotovoltaicas).

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Manuel Henrique Lente pela orientação e ensino.

Ao Prof. Dr. Rossano Lang pela coorientação, pelas medidas de espectrofotometria UV/vis/NIR e interpretação do comportamento óptico.

Ao Prof. Dr. José Antônio Eiras pelas medidas dielétricas e espectrofotometria UV/vis/NIR e colaboração na discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Eduardo Antonelli e Dr. André Boaventura pelo auxílio e empréstimo de equipamentos e laboratório.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado (INPE) e Dr. Eduardo Saito pelas medidas de espectroscopia por espalhamento Raman.

Aos colegas e professores do grupo GMMS – Grupo de Materiais Multifuncionais e Sensores.

À UNIFESP pela estrutura de pós-graduação e pesquisa.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa.

SUMÁRIO

Agradecimentos 05

Lista de Figuras 09

Lista de Tabelas 16

Lista de Abreviaturas e siglas 18

Lista de Símbolos 19

Resumo 21

Abstract 22

1. Introdução e motivação do trabalho 23

2. Objetivos 24

3. Revisão da literatura 25

3.1. O desenvolvimento das células solares 25

3.1.1. A fonte solar 26

3.1.2. A física das células solares 27

3.1.3. As gerações de células solares 31

3.2. Ferroelétricos fotovoltaicos 32

3.2.1. A física dos ferroelétricos fotovoltaicos 33

3.2.2. Modelos teóricos para explicação do fenômeno 34

3.2.2.1. Modelos para o efeito fotovoltaico de volume 34

3.2.2.2. Modelo da parede do domínio 35

3.2.2.3. Modelo fotovoltaico baseado em spin eletrônico 36

3.2.3. Niobato de potássio dopado com bário e níquel 37

3.3. Espectro eletrônico de metais de transição 3D 45

3.3.1. Tipos de espectros 45

3.3.1.1. Espectros de absorção em metais de transição 3D 45

3.3.2. Esquemas de pareamento 45

3.3.2.1. Regras de pareamento L-S, degeneração e microestados 46

3.3.3. Regras de seleção 48

3.3.3.1. Mecanismos de ruptura das regras de seleção 49

3.3.4. Divisão dos níveis de energia e simbologia 49

3.3.5. Parâmetros de repulsão inter-eletrônicos 51

SUMÁRIO

3.3.6. Estado eletrônico dos compostos de níquel 52

3.4. Absorção e cor em cerâmicas 53

4. Materiais e métodos 55

4.1. Efeito do teor de dopantes Ba^{+2}/Ni^{+2} e temperatura de sinterização 55

4.2. Efeito do tempo de sinterização 56

4.3. Efeito da fase cristalina do precursor Nb_2O_5 56

4.4. Técnicas de caracterização 57

4.4.1. Caracterização estrutural 58

4.4.2. Caracterização microestrutural 59

4.4.3. Caracterização das propriedades dielétricas 59

4.4.4. Caracterização das propriedades ópticas 59

4.4.5. Caracterização das propriedades fotovoltaicas 60

5. Resultados e discussões 61

5.1. Efeito do teor de dopantes Ba^{+2}/Ni^{+2} e da temperatura de sinterização 61

5.1.1. Caracterização estrutural e densidades 61

5.1.1.1. Difratometria de raios X dos pós calcinados 61

5.1.1.2. Difratometria de raios X dos corpos cerâmicos 66

5.1.1.3. Dilatometria das cerâmicas 75

5.1.1.4. Espectroscopia por espalhamento Raman 76

5.1.1.5. Densidade das cerâmicas 77

5.1.2. Caracterização microestrutural 80

5.1.3. Caracterização das propriedades dielétricas 82

5.1.4. Caracterização das propriedades ópticas 85

5.1.4.1. Espectros de reflectância difusa e curvas de Tauc 85

5.1.5. Caracterização das propriedades fotovoltaicas 91

5.1.5.1. Comportamento fotovoltaico 91

5.1.6. Resumo do estudo do efeito do teor de dopantes Ba^{+2}/Ni^{+2} e da temperatura de sinterização 98

5.2. Estudo do efeito do tempo de sinterização 99

5.2.1. Caracterização estrutural e microestrutural 99

5.2.1.1. Difratometria de raios X das pastilhas cerâmicas 99

5.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas 102

5.2.1.3. Densidade das pastilhas cerâmicas 103

5.2.1.4. Espectroscopia por espalhamento Raman 105

SUMÁRIO

5.2.2. Caracterização das propriedades ópticas 106
5.2.2.1. Espectros de reflectância difusa e curvas de Tauc 106
5.2.3. Caracterização das propriedades fotovoltaicas 107
5.2.4. Resumo do estudo do efeito do tempo de sinterização 110
5.3. Estudo do efeito das fases do precursor Nb_2O_5 111
5.3.1. Pós precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico 111
5.3.1.1. DRX e MEV dos pós precursores Nb_2O_5 111
5.3.2. Estudo da calcinação 113
5.3.2.1. Difratometria de raios X dos pós calcinados 113
5.3.3. Pastilhas cerâmicas KBNNO 117
5.3.3.1. Difratometria de raios X das pastilhas cerâmicas 117
5.3.3.2. Espectroscopia por espalhamento Raman 121
5.3.3.3. Densidade das pastilhas cerâmicas 121
5.3.3.4. Microscopia eletrônica das superfícies cerâmicas 123
5.3.3.5. Caracterização dielétrica 125
5.3.3.6. Espectros de reflectância difusa e curvas de Tauc 126
5.3.3.7. Caracterização das propriedades fotovoltaicas 128
5.3.4. Resumo do estudo do efeito das fases do precursor Nb_2O_5 130

6. Conclusões 132

7. Sugestões para futuros trabalhos 133

8. Anexos 134
8.1. Técnicas de caracterização 134
8.1.1. Difratometria de raios X 134
8.1.1.1. O fenômeno da difração 134
8.1.1.2. Difração de raios X e a Lei de Bragg 134
8.1.1.3. Técnica de difratometria 135
8.1.2. Microscopia eletrônica 136
8.1.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 136
8.1.3. Espectrofotometria UV/Vis/NIR 137
8.1.3.1. Curva de Tauc e função Kubelka-Munk 137
8.2. Divisão dos níveis de energia do Ni^{+2} 138
8.3. Configurações de vacâncias de oxigênio 140

Referências 141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do princípio de funcionamento da célula solar 25

Figura 2: Comparativo entre os espectros solares: extraterrestres (*Air Mass 0*), de corpo negro a 5760 K e padrão terrestre (*Air Mass 1.5*) 26

Figura 3: Formação de junção e região de carga espacial, a partir da união de semicondutores do tipo-p e tipo-n 27

Figura 4: a) Curva I-V de um diodo ideal no escuro e (b) circuito equivalente de um diodo ideal (c) Curva I-V de um diodo ideal iluminado e (d) circuito equivalente de uma célula solar de diodo ideal 29

Figura 5: Densidade de corrente J e voltagem V para célula ideal. A densidade de potência máxima J_m x V_m é dada pela área do retângulo interno. Retângulo externo tem área Jsc x Voc 30

Figura 6: (a) Representação das interfaces eletrodo/ferroelétrico. (b) Distorção da perovskita abaixo da temperatura de Curie (T_c) 32

Figura 7: Modelo para o efeito fotovoltaico de volume: (a) Centro de dispersão assimétrica de portadores. (b) Poço de potencial assimétrico em um centro gerador de portadores 34

Figura 8: Modelo da corrente de deslocamento de elétrons 35

Figura 9: a) Imagens de microscopia de piezoresposta mostrando faixas orientadas de 71° das paredes dos domínios. Representação esquemática de alinhamento de banda em curto-circuito e do fluxo de corrente sob iluminação 36

Figura 10: Interação spin-órbita em potencial assimétrico resultando em divisão dos níveis de energia para estados de spin-up and spin-down em multiferróicos 37

Figura 11: Variação estimada do band gap do KBNNO para diferentes teores de BNNO (x = 0.0 - 0.5) 38

Figura 12: (a) Padrões de difração de raios x do KBNNO para diferentes teores de x. Padrões ampliados em torno de 2θ: (b) 22° e (c) 45° 39

Figura 13: Parâmetros de rede e volume da célula unitária do KBNNO versus composição 40

Figura 14: Espectro de espalhamento Raman do $KNbO_3$ (x = 0,0) e KBNNO (x = 0,1 - 0,4) 41

LISTA DE FIGURAS

Figura 15: (a) Dados dielétricos para a cerâmica $KNbO_3$. (b) Dados dielétricos para a cerâmica KBNNO (x = 0,1 - 0,5) 42

Figura 16: Espectro de absorção UV/Vis/NIR das cerâmicas sintetizadas e gráfico de $(\alpha h\upsilon)^2$ x $h\upsilon$ para o espectro de absorção (*inset*) 43

Figura 17: Medida de fotoresposta da cerâmica KBNNO 44

Figura 18: Divisão dos níveis de energia dos estados d (termos D) em (a) campo octaédrico regular e (b) campo distorcido tetragonal 50

Figura 19: Diagrama de energia Tanabe-Sugano para íon d^8 em campo octaédrico .. 51

Figura 20: Os cinco orbitais d: dyz, dxz, dxy, dx^2-y^2 e dz^2 53

Figura 21: Energia de campo cristalino para íon de elemento de transição Ti^{+3} em campo octaédrico e tetraédrico 54

Figura 22: Etapas do estudo do efeito de precursores Nb_2O_5, do teor de dopantes e das condições de sinterização 57

Figura 23: Representação esquemática da polarização da cerâmica 60

Figura 24: Padrões de difração de raios X dos pós-calcinados para composição x = 0,1 nas temperaturas de 850, 900, 950 °C 62

Figura 25: Fases secundárias presentes no pó calcinado para composição x = 0,1 na temperatura de 850 °C: (a) $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ e (b) $K_4Nb_6O_{17}$ 63

Figura 26: Padrões de difração de raios X dos pós-calcinados para composição x = 0,2 nas temperaturas de 850, 900, 950 °C 64

Figura 27: Padrões de difração de raios X dos pós-calcinados para composição x = 0,3 nas temperaturas de 850, 900, 950 °C 65

Figura 28: Comparação entre padrões de difração de raios X dos pós-calcinados em temperatura selecionada de 850 °C para composição x = 0,1 66

Figura 29: (a) Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,1. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46° 67

Figura 30: Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,1 68

LISTA DE FIGURAS

Figura 31: Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,2. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46° 69

Figura 32: Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,2 70

Figura 33: Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,3. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46° 71

Figura 34: Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,3 71

Figura 35: Comparação entre padrões de difração das pastilhas sinterizadas nas composições de x = 0,0 - 0,3. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46° 73

Figura 36: Dependência dos parâmetros de rede (*a, b* e *c*) e o volume da célula unitária com o tempo de sinterização para diferentes composições do KBNNO 74

Figura 37: Curvas de dependência da deformação térmica com a temperatura para KBNNO com composição x = 0,1 - 0,3 75

Figura 38: Espectros de espalhamento Raman para diferentes composições (x = 0,0 - 0,3) do KBNNO 77

Figura 39: Densidades relativas e absolutas das pastilhas sinterizadas. Método geométrico 78

Figura 40: Densidades relativas e absolutas das pastilhas. Método de Arquimedes . 79

Figura 41: Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1 nas temperaturas de sinterização de (a) 1125 °C e (b) 1145 °C 81

Figura 42: Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 nas temperaturas de sinterização de (a) 1125 °C e (b) 1145 °C 81

Figura 43: Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 nas temperaturas de sinterização de (a) 1145 °C e (b) 1165 °C 82

Figura 44: Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição (a) x = 0,1 (b) x = 0,2 e (c) x = 0,3 nas temperaturas de sinterização de densidade ótima 82

LISTA DE FIGURAS

Figura 45: Dependência com a temperatura e frequência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e fator de dissipação das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1125 °C e (b) 1145 °C..... 83

Figura 46: Dependência com a temperatura e frequência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e fator de dissipação das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1125 °C e (b) 1145 °C..... 84

Figura 47: Dependência com a temperatura e frequência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e fator de dissipação para as cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1145 °C e (b) 1165 °C 85

Figura 48: (a) Espectros de refletância difusa UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1, sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C e 1145 °C 86

Figura 49: (a) Espectros de refletância difusa UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2, sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C, 1135 °C e 1145 °C 88

Figura 50: (a) Espectros de refletância difusa nas faixas do UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 sinterizadas nas temperaturas de 1145 °C, 1155 °C e 1165 °C..... 89

Figura 51: (a) Espectros de refletância difusa nas faixas do UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO de maior densidade para cada composição. (x = 0,1 - 0,3.)..... 90

Figura 52: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para composição x = 0,1; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C..... 92

Figura 53: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,1; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C 93

Figura 54: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C..... 94

Figura 55: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,2 sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C95

Figura 56: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para composição x = 0,3; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C..... 95

LISTA DE FIGURAS

Figura 57: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,2 sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C96

Figura 58: Comparativo da resposta fotovoltaica das cerâmicas de KBNNO polarizadas, nas três composições (x = 0,1; 0,2 e 0,3) 97

Figura 59: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos para cerâmicas polarizadas KBNNO nas composições (x = 0,1 – 0,3) 97

Figura 60: (a) Padrões de difração das cerâmicas KBNNO em função do tempo de sinterização (5, 30, 60 e 120 min), para composição x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145°C. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 31 - 32° e (c) 2θ = 44 - 46° 100

Figura 61: (a) Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com o tempo de sinterização. KBNNO x = 0,2 com temperatura de sinterização de 1145 °C 101

Figura 62: Micrografia das superfícies cerâmicas com tempo de sinterização de (a) 5 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos e (120) minutos. Composição KBNNO com x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145 °C. Magnificação 10.000x 103

Figura 63: Densidades relativas e absolutas das pastilhas cerâmicas em função do tempo de sinterização (5, 30, 60 e 120 minutos). Métodos geométrico e Arquimedes 104

Figura 64: Espectros de espalhamento Raman para diferentes tempos de sinterização das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145 °C 105

Figura 65: (a) Espectros de reflectância difusa nas faixas do UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas de energia direto das cerâmicas KBNNO. Composição x = 0,2, sinterizadas na temperatura de 1145 °C com tempo de sinterização variando entre 5 a 120 minutos 106

Figura 66: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para cerâmica KBNNO x = 0,2 sinterizada em 1145 °C com tempos de sinterização de: (a) 5 min. (b) 30 min. (c) 60 min. e (d) 120 min 108

Figura 67: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para KBNNO x = 0,2 sinterizada em 1145°C com tempos de sinterização de: (a) 5 min. (b) 30 min. (c) 60 min. e (d) 120 min 109

Figura 68: Comparativo da resposta fotovoltaica das cerâmicas de KBNNO polarizadas, nas três composições (x = 0,1; 0,2 e 0,3) 110

LISTA DE FIGURAS

Figura 69: (a) Difratograma de raios X e (b) microscopia eletrônica de varredura do pó precursor Nb_2O_5 ortorrômbico 112

Figura 70: (a) Representação das estruturas cristalinas com octaedros de coordenação do Nb_2O_5 (a) monoclínico e (b) ortorrômbico 112

Figura 71: (a) Difratograma de raios X e (b) microscopia eletrônica de varredura do pó precursor Nb_2O_5 monoclínico 113

Figura 72: Padrões de difração dos pós-calcinados em diferentes temperaturas para composição KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico 114

Figura 73: Padrões de difração dos pós-calcinados em diferentes temperaturas para composição com Nb_2O_5 monoclínico 115

Figura 74: Comparativo entre padrões de difração dos pós KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico calcinados a 1000 °C 116

Figura 75: Padrões de difração das cerâmicas KBNNO com precursor Nb_2O_5 monoclínico e sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C a 1165 °C. Padrões aumentados em (b) $2\theta = 21 - 23°$ e (c) $2\theta = 31 - 32°$ 118

Figura 76: (a) Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização KBNNO x = 0,2 com precursor Nb_2O_5 (a) ortorrômbico e (b) monoclínico 119

Figura 77: Comparativo entre os padrões de difração das cerâmicas KBNNO sinterizadas em temperaturas de máxima densificação a partir dos precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. Padrões aumentados em (b) $2\theta = 21 - 23°$ e (c) $2\theta = 31 - 32°$ 120

Figura 78: (a) Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. Comparativo entre KBNNO x = 0,2 com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e com precursor Nb_2O_5 monoclínico 120

Figura 79: Comparativo entre os espectros de espalhamento Raman do KBNNO, com Nb_2O_5 monoclínico versus ortorrômbico 121

Figura 80: Densidades relativa e absoluta das pastilhas de KBNNO partindo de precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. Método geométrico e Arquimedes 122

Figura 81: Micrografias na região de superfície das pastilhas cerâmicas KBNNO: (a) 1125 °C e (b) 1145 °C, com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e (c) 1145 °C e (d) 1165 °C, com precursor Nb_2O_5 monoclínico 124

LISTA DE FIGURAS

Figura 82: Micrografias na região de fratura das pastilhas cerâmicas KBNNO: (a) 1145 °C e (b) 1165 °C, com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e (c) 1145 °C e (d) 1165 °C, com precursor Nb_2O_5 monoclínico 125

Figura 83: Dependência com a temperatura e frequência da parte real da permissividade dielétrica do $(K_{0,8}Ba_{0,2})(Nb_{0,9}Ni_{0,1})O_{2,95}$ com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. (frequência de 1, 10, 100 kHz e 1 MHz 126

Figura 84: (a) Espectros de refletância difusa UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto. Cerâmicas KBNNO sinterizadas na faixa de temperatura de 1145 °C - 1165 °C. Precursor Nb_2O_5 monoclínico 127

Figura 85: (a) Comparação entre os espectros de refletância difusa UV/VIS/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto. Cerâmicas KBNNO sinterizadas em temperaturas de máxima densificação, com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico 128

Figura 86: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C 129

Figura 87: Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizados versus polarizados para KBNNO x = 0,2 sinterizada com Nb_2O_5 mono para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C 129

Figura 88: Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO com Nb_2O_5 mono versus orto nas temperaturas de ótimo de densidade 130

Figura 89: A difração de raios X por planos de átomos (A-A`e B-B) 135

Figura 90: Padrão de difração para amostra em pó 135

Figura 91: Estrutura de um microscópio eletrônico de varredura 136

Figura 92: Micrografia de superfície de fratura do niobato de potássio ($KNbO_3$) 137

Figura 93: Curva de Tauc e energia de gap óptico do seleneto de cobre e índio ($CuInSe_2$) 138

Figura 94: Divisão dos níveis de energia do Ni^{+2} sob distorção octaedral C_{2v} da simetria regular O_h 139

Figura 95: Estruturas cristalinas do $(KNbO_3)_8$-$(BaNb_{1/2}Ni_{1/2}O_{2.75})_4$ geradas pelo cálculo de teoria do funcional da densidade (DFT) 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros fotovoltaicos obtidos em óxidos ferroelétricos 33

Tabela 2: Comparação de valores de *band-gap* em óxidos ferroelétricos 37

Tabela 3: Densidade de corrente (J_{sc}/Φ_0) e campo elétrico em circuito aberto (V_{oc}/d) para diferentes fotoferroelétricos 44

Tabela 4: Símbolo do termo 47

Tabela 5: Arranjo dos 15 microestados para configuração p^2 47

Tabela 6: Número de microestados para as diferentes configurações d^n 48

Tabela 7: Termos originados da configuração d^n para íons 3d (n = 1 a 10) 48

Tabela 8: Valores de λ e ζ para série 3d 49

Tabela 9: Divisão dos estados de energia correspondentes aos termos d^n 50

Tabela 10: Componentes de campo cristalino dos estados fundamental e excitado para d^n 51

Tabela 11: Valores calculados dos parâmetros de campo cristalino. 52

Tabela 12: Porcentagens de fase perovskita KBNNO e fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,1 68

Tabela 13: Porcentagens de fase perovskita KBNNOe fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,2 70

Tabela 14: Porcentagens de fase perovskita KBNNOe fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,3 72

Tabela 15: Porcentagens de fase perovskita KBNNO e fase secundária, parâmetro de rede e volume da célula unitária das composições x = 0,1 à 0,3 em máximas temperaturas de sinterização 75

Tabela 16: Densidades (D) relativas e absolutas das amostras sinterizadas nas três composições. Métodos de Arquimedes e geométrico 80

Tabela 17: Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetros de rede a e volume da célula unitária V para a composição x = 0,1 em diferentes temperaturas de sinterização 87

Tabela 18: Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede a e volume da célula unitária V para a composição x = 0,2 em diferentes temperaturas de sinterização 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 19: Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede a e volume da célula unitária V para a composição x = 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização 88

Tabela 20: Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede a e volume da célula unitária V para a composição x = 0,1 - 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização 90

Tabela 21: Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,1 92

Tabela 22: Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,2 94

Tabela 23: Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,3 96

Tabela 24: Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,1 - 0,3 ..... .98

Tabela 25: Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,2 para diferentes tempos de sinterização 102

Tabela 26: Densidades (D) relativas e geométricas das cerâmicas para diferentes tempos de sinterização. Tsint.: 1145 °C. Métodos de Arquimedes e geométrico 104

Tabela 27: Dependência do gap de energia com os parâmetros de rede a e volume da célula unitária V para a composição x = 0,1 – 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização 107

Tabela 28: Parâmetros fotovoltaicos das composições KBNNO com tempos de sinterização de 5, 30, 60 e 120 minutos 107

Tabela 29: Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico 119

Tabela 30: Densidades (D) relativas e geométricas das amostras sinterizadas partindo de precursores Nb2O5 monoclínico(M) e ortorrômbico(O) 123

Tabela 31: Dependência do espaçamento entre bandas de energia com os parâmetros de rede a e volume da célula unitária V para a composição KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico em diferentes temperaturas de sinterização 127

Tabela 32: Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas KBNNO com Nb2O5 monoclínico e ortorrômbico 130

Tabela 33: Parâmetro de rede a e volume da célula V pseudo-cúbica obtidos por cálculo (DFT) e experimentalmente (DRX) 140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Massa de Ar (*Air Mass*)
APE	Efeito Fotovoltaico Anômalo (*Anomalous Photovoltaic Effect*)
BNT	Titanato de Bismuto e Sódio
BPO	Efeito Fotovoltaico de Volume (*Bulk Photovoltaic Effect*)
CdTe	Telureto de cádmio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CIGS	Diseleneto de cobre, índio e gálio
CZTS	Células de sulfeto de cobre, zinco e estanho
CZTSe	Células de seleneto de cobre, zinco e estanho
CZTSSe	Células de seleneto de enxofre, cobre, zinco e estanho
DRX	Difração de raios X
DSSC	Células solares sensibilizadas por corante
FWHM	Largura à meia altura (*full width at half maximum*)
GaAs	Arseneto de gálio
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
InGaAs	Arseneto de índio e gálio
KBNNO	Niobato de Potássio dopado com Bário e Níquel
KNN	Niobato de Potássio e Sódio ($KNaNbO_3$)
KNN-LF	Niobato de Potássio e Sódio dopado com Lantânio e Ferro
KNO	Niobato de Potássio ($KNbO_3$)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIR	Infravermelho Próximo (*near infrared*)
Si-Ge	Liga de silício e germano
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
$T_{sint.}$	temperatura de sinterização
UV	Ultravioleta
vis	Visível
$V_{cel.}$	volume da célula unitária

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	ângulo de difração
Ø	rendimento quântico
ζ	assimetria de excitação
ζ	parâmetro de pareamento spin-orbital do elétron individual
A	área da secção transversal do diodo
Å	ângstrom
°C	graus Celsius
°C/min	graus Celsius por minuto
C_{2v}	configuração octaédrica regular
D_e	coeficiente de carga negativa (elétron)
D_h	coeficiente de carga positiva (buraco)
E	campo elétrico
E_g	espaçamento entre bandas de energia
ECE	eficiência de conversão de energia
EQE	eficiência quântica externa
F.P.	fator de preenchimento
I	corrente de saturação no diodo não iluminado
$I_{c.c.}$	corrente de saída em curto-circuito
I_{MP}	corrente em máxima potência
I_o	corrente de saturação do diodo em condição inversa
I_o	intensidade da luz absorvida
$J_{c.c.}$	densidade de corrente em curto circuito
K	Kelvin
K/min	Kelvin por minuto
k_B	constante de Boltzmann
kHz	quilohertz
kV	quilovolt
kV/cm	quilovolt por centímetro
L_e	distância de difusão do portador de carga negativo (elétron)

LISTA DE SÍMBOLOS

L_h	distância de difusão do portador de carga negativo (buraco)
MHz	megaHertz
min	minuto(s)
mm	milímetro
MPa	mega Pascal
η	eficiência de conversão
$\eta_{m.a.}$	coeficiente massa de ar
N_A	concentração de receptores extrínsecos no lado p do diodo
N_D	concentração de doadores extrínsecos no lado n do diodo
n_i	número de pares elétrons-buracos intrínsecos
nm	nanômetro
O_h	Configuração octaédrica regular
P_{in}	energia total de incidência de luz
p_n	polarização do meio na direção n
q	carga do elétron
rpm	rotações por minuto
T	temperatura absoluta em Kelvin
W/m^2	Watts por metro quadrado
$W/m^2/mm$	Watts por metro quadrado por milímetro
µA	microampére
V	voltagem
V/s	Volts por segundo
$V_{C.A.}$	voltagem de saída em circuito aberto
$V_{M.P.}$	voltagem em máxima potência
V_o	vacância de oxigênio

Resumo

Devido à importância do desenvolvimento de novos materiais para aplicações fotovoltaicas e a crescente necessidade por fontes de energias limpas e renováveis, o presente trabalho visou sintetizar e estudar um novo tipo de material cerâmico para potencial aplicação fotovoltaica, permitindo maior compreensão do fenômeno em materiais ferroelétricos e/ou multiferróicos e possibilitando a aplicação em dispositivos conversores de energia. Os dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos apresentam características singulares como separação de cargas no volume do material, possibilidade de manipulação de valores de gap de energia via dopagem, possibilidade de absorção de radiação na faixa do visível, alternância da direção da fotocorrente quando se altera o sentido da polarização e efeito fotovoltaico anômalo. Dentre os possíveis materiais fotoferroelétricos, é possível destacar o crescente desenvolvimento e estudo dos materiais multiferróicos, que além da ferroeletricidade característica, apresentam ordenamento magnético e baixo valor de gap de energia, demonstrando grande potencial para aplicações multifuncionais. Para a realização do presente estudo foram sintetizados pós e pastilhas cerâmicas de niobato de potássio dopados com níquel e bário ($[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$) com x = 0,1 - 0,3. As propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ópticas e fotovoltaicas foram caracterizadas. O teor de dopante utilizado, o tempo e temperatura de sinterização e a simetria do precursor alteraram os parâmetros de rede e o volume da célula unitária da fase perovskita KBNNO, de simetria cúbica. Os resultados mostraram dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede da perovskita. A interpretação dos resultados permitiu compreender as correlações entre a estrutura do material, a presença de íon dopante de metal de transição e as propriedades dielétricas e ópticas com as propriedades fotovoltaicas. Além disso, os resultados obtidos permitiram uma maior compreensão do fenômeno fotovoltaico em materiais ferroelétricos à base de óxidos.

Palavras-chave: Fotoferroelétricos. Perovskitas. Materiais fotovoltaicos. Niobato de potássio.

Abstract

Due to the importance of the development of new materials for photovoltaic applications and the growing need for clean and renewable energy sources, the present work aims to synthesize and study a new type of ceramic material for photovoltaic application, allowing a better understanding of the phenomenon in ferroelectric and multiferroic materials and enabling the application of these in energy converting devices. Photoferroelectrics devices shown particular characteristics such as charges separation in the volume of the material, possibility of selection of energy gap values, absorption of wavelengths in the visible band, alternation of the direction of the photocurrent when the polarization direction changes and anomalous photovoltaic effect. Among the photoferroelectrics, we can highlight the growing development and study of multiferroic materials, which besides the characteristic ferroelectricity, present magnetic ordering and low energy gap value, demonstrating great potential for multifunctional applications. In order to carry out the study, potassium niobate ceramics and nickel and barium doped ($[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$).pellets were synthesized with x = 0.1 - 0.3. The crystalline structure and the phases of the ceramic material were characterized. The dopant content, the sintering time and temperature, and the symmetry of the precursor altered the lattice parameters and the volume of the perovskite KBNNO, with cubic symmetry. The results showed dependence of the energy band-gap with lattice parameter. The microstructures of the ceramics were analyzed and dielectric, optical and photovoltaic measurements were carried out. The interpretation of the results allowed understanding the correlations between the structure of the material, the presence of transition metal dopant ion and the dielectric and optical properties with the photovoltaic properties. In addition, the results obtained allowed a greater understanding of the photovoltaic phenomenon in ferroelectric materials based on oxides.

Keywords: Photoferroelectrics. Perovskites. Photovoltaic devices. Potassium niobate.

CAPÍTULO

01 Introdução e motivação do trabalho

Os materiais ferroelétricos têm despertado grande atenção devido à sua potencial utilização em dispositivos fotovoltaicos, com destaque para os ferroelétricos na forma de óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita.[1, 2] Materiais ferroelétricos por definição apresentam polarização elétrica espontânea em uma faixa de temperatura, como consequência da falta de simetria do cátion central, alta constante dielétrica e a sua polarização pode ser reorientada através da aplicação de um campo elétrico suficientemente intenso.[3, 4]

O desafio no uso desses óxidos como materiais fotovoltaicos reside na faixa larga de gap de energia (da ordem de 4 eV) entre as bandas de condução e valência, característica dos materiais dielétricos, o que limita a absorção de comprimentos de ondas eletromagnéticas na faixa do visível. Na última década, diversos trabalhos teóricos foram realizados explorando conceitos de engenharia de *band-gap*, incluindo técnicas de substituição de íons a partir de cátions de metais de transição. Isto vem permitindo que esses materiais absorvam luz, no comprimento de onda do UV/visível, sem perder a característica fundamental da ferroeletricidade.[5–8] Dentre esses trabalhos, estudos recentes com a solução sólida $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$, (KBNNO), tendo como base trabalhos teóricos anteriores, mostraram promissores resultados para este material, com grande possibilidade de redução do gap de energia (para a faixa 1,1 - 2,1 eV) e consequente absorção na faixa do UV/visível, além da possibilidade de extensão do uso como material multiferróico.[9–12]

Até o momento esses estudos focaram na determinação da relação entre elementos dopantes e propriedades ópticas e fotovoltaicas. Não há estudos relacionando a influência da fase polimórfica do Nb_2O_5 na síntese desta solução sólida e seu efeito sobre as propriedades do material cerâmico formado, assim como não existem estudos sobre a influência das condições de sinterização, como a temperatura e tempo de sinterização, sobre as propriedades ópticas e fotovoltaicas.

O presente trabalho visou contribuir com um estudo detalhado a respeito do efeito da dopagem, com cátion de metal de transição, em cerâmicas ferroelétricas a base de niobato de potássio ($KNbO_3$), da influência da estrutura cristalina do precursor Nb_2O_5 e das condições de processamento, como temperatura e tempo de sinterização, sobre as propriedades dielétricas, ópticas e fotovoltaicas.

Devido à importância do uso de fontes de energias limpas e renováveis, a necessidade de descoberta de novos materiais e dispositivos, assim como a relevância do estudo científico para a compreensão de um fenômeno de aplicação tecnológica, acredita-se que os resultados advindos de um estudo detalhado sobre o uso de perovskitas ferroelétricas como componente de célula solar, possam gerar uma contribuição efetiva para o meio acadêmico e setor tecnológico.

02 Objetivos

Os objetivos gerais do projeto foram a síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas à base de niobato de potássio dopado com elemento de transição Ni^{+2} e alcalino-terroso Ba^{+2} para potencial aplicação fotovoltaica.

Entre os objetivos específicos do projeto pode-se destacar:

- Síntese de cerâmicas de niobato de potássio dopadas com bário e níquel, $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$;
- Estudo da influência do íon dopante de metal de transição (Ni^{+2}) com estrutura eletrônica do tipo 3*d*, sobre as propriedades ópticas e fotovoltaicas do niobato de potássio;
- Estudo do efeito das condições de sinterização (temperatura e tempo) sobre as propriedades ópticas e fotovoltaicas do niobato de potássio;
- Estudo do efeito da diferença de estrutura cristalina do precursor Nb_2O_5 sobre as propriedades ópticas e fotovoltaicas das cerâmicas;
- Análise da correlação entre características estruturais e propriedades ópticas e fotovoltaicas das cerâmicas.

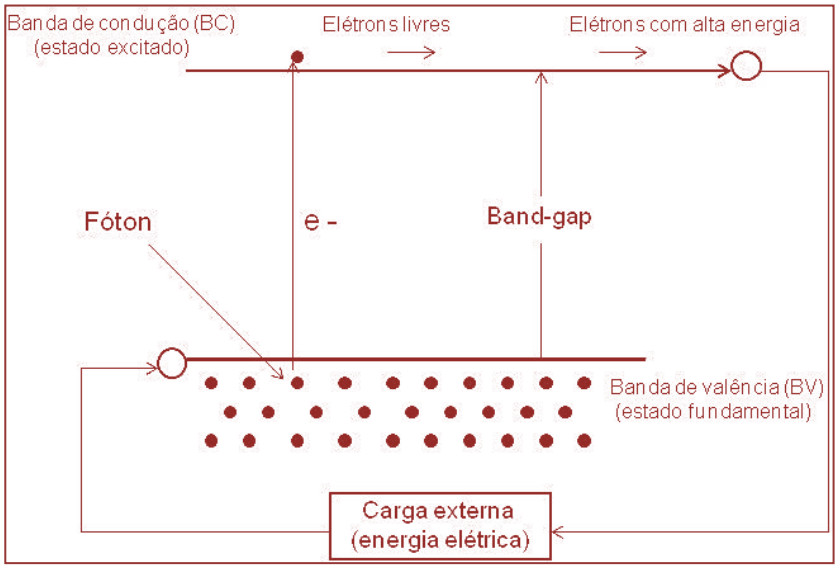
03 Revisão da literatura

3.1. O DESENVOLVIMENTO DAS CÉLULAS SOLARES

Células solares tradicionais são dispositivos conversores de energia solar em eletricidade. Atualmente são derivadas de materiais semicondutores dopados, como por exemplo, o silício mono e policristalino, as ligas de Si-Ge e de elementos do grupo III-V, como as ligas binárias e ternárias GaAs e InGaAs. Estes materiais possuem como principal propriedade física a absorção de radiação eletromagnética na faixa do espectro de luz visível e do infravermelho próximo, a qual corresponde a faixa de radiação que predominantemente chega à superfície da Terra.[13, 14]

A absorção de fótons fornece energia para os elétrons da banda de valência. Se essa energia é igual ou superior ao espaçamento eletrônico do material, o elétron fotoexcitado passa para a banda de condução. Pares de elétrons-buracos são gerados neste processo e a separação de cargas, por sua vez, leva à geração de uma fotovoltagem em condições de circuito aberto e fotocorrente em condição de curto circuito. Energia elétrica é gerada e, consequentemente, trabalho elétrico pode ser realizado quando o dispositivo for conectado a uma carga. A Figura 1 mostra de maneira esquemática, o princípio de funcionamento da célula solar.

Figura 1. Representação esquemática do princípio de funcionamento da célula solar.

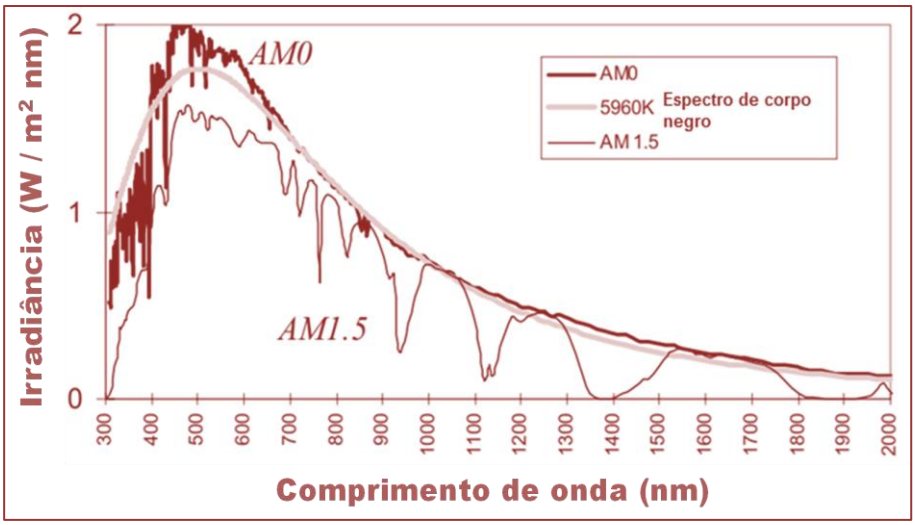


Fonte: Adaptado de Luque H (2003).[15]

3.1.1. A FONTE SOLAR

O Sol emite luz com comprimento de onda abrangendo o ultravioleta, o visível e parte do infravermelho do espectro eletromagnético. A Figura 2 mostra a quantidade de energia radiante recebida do sol por unidade de área e tempo (irradiância solar) em função do comprimento de onda em um ponto fora da atmosfera terrestre.[14] O espectro extraterrestre assemelha-se ao espectro de um corpo negro a temperatura de 5760 K, com emissão de quantum de radiação (fótons) com distribuição de energia determinada pela sua temperatura característica. Ao passar pela atmosfera, a luz é absorvida e dispersa pelos constituintes atmosféricos e dessa forma o espectro que alcança a superfície da Terra é atenuado e tem o perfil alterado em relação ao espectro emitido pela fonte, o Sol.[14] Comprimentos de onda menores que 300 nm são filtrados pelo oxigênio, ozônio e nitrogênio, enquanto H_2O e CO_2 absorvem principalmente na faixa do infravermelho e são responsáveis pelos vales 900, 1100, 1400 e 1900 nm (H_2O) e em 1800 e 2600 nm (CO_2).

Figura 2. Comparativo entre os espectros solares: extraterrestre (*Air Mass 0*), de corpo negro a 5760K e padrão terrestre (*Air Mass* 1,5).



Fonte: Adaptado de Nelson J (2003).[14]

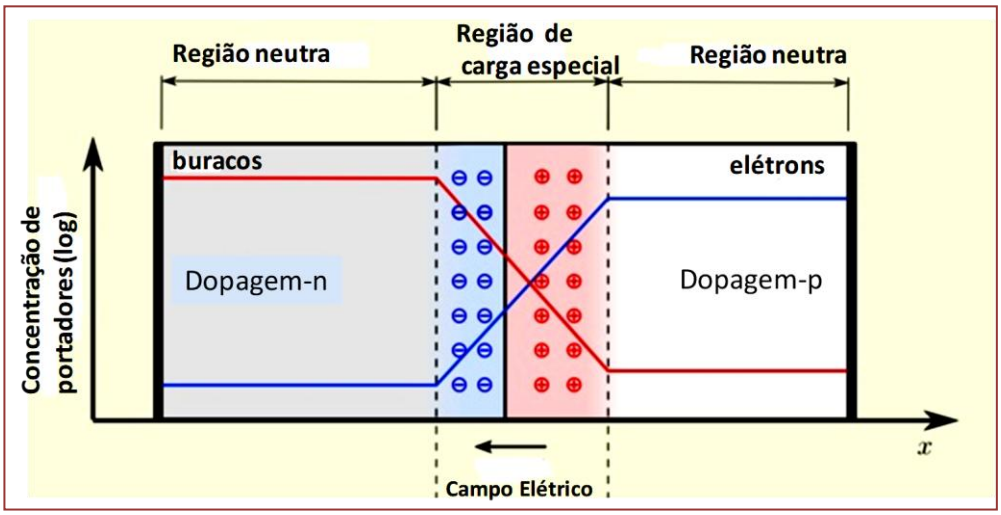
A atenuação pela atmosfera é quantificada pelo coeficiente "Massa de Ar" ($\eta_{M.A.}$), definido como a razão entre o caminho óptico percorrido pelos raios solares na atmosfera e o caminho vertical na direção de zênite ao nível do mar. Portanto, o espectro de Massa de Ar $\eta_{M.A.}$ corresponde ao espectro solar extraterrestre atenuado pelo coeficiente $\eta_{M.A}$ da atmosfera com espessura e composição padrão.[14] O espectro padrão definido é a Massa de Ar 1,5 ou *AM1.5*, correspondendo ao Sol incidindo em um ângulo de elevação de 42°. Esta espessura atmosférica irá atenuar o espectro solar para uma irradiância média em torno de 900 W m^{-2}, definida por conveniência, em 1000 W m^{-2}.

3.1.2. A FÍSICA DAS CÉLULAS SOLARES

A conversão de energia solar em elétrica é dividida em três passos: geração de cargas, separação e transporte. A geração e o transporte de cargas dependem, principalmente, das propriedades ópticas e de transporte de carga dos materiais.[16]

Os materiais semicondutores apresentam espaçamento entre bandas, diferenças entre os valores de energia das bandas de valência e de condução, apropriados para aplicações tecnológicas, ou seja, com valores na região das energias dos fótons na faixa do visível, além de apresentarem boa condutividade elétrica. A maior ou menor facilidade para a separação de cargas está relacionada ao surgimento de uma força motriz proveniente de variações espaciais no meio eletrônico.[16] A maioria das células solares tradicionais apresenta estrutura de junção de bicamadas, sendo o tipo mais clássico a denominada junção p-n. Esta é composta de camadas de semicondutores dopados seletivamente do tipo-p e do tipo-n.

Figura 3 Formação de junção e região de carga espacial a partir da união de semicondutores do tipo-p e tipo-n.



Fonte: Adaptado de Green MA (1981).[16]

Uma vez adequadamente unidos, levam à formação de uma região de depleção (Figura 3) que atua como uma barreira seletiva para portadores com diferentes cargas. A junção p-n direciona os transportadores que foram fotogerados devido à geração de uma diferença de potencial nesta interface. Como consequência, a resistência para os elétrons se moverem até o contato n diminui, assim como buracos até o contato p. Essa assimetria apresentada é chave do processo de conversão fotovoltaico.[16]

Os parâmetros de uma célula solar estão relacionados ao conceito de diodo ideal, ou seja, uma junção p-n, que apresenta relação entre corrente e voltagem (I -V) no escuro, através da equação (1), onde I representa a corrente de saturação no diodo não iluminado, em condição de polarização direta. Este parâmetro está relacionado à corrente de saturação do diodo em condição inversa I_o, à carga do elétron q, à voltagem V entre os dois terminais do diodo ideal p-n, à temperatura absoluta T (K) e constante de Boltzmann (k_B):

$$I = I_o(e^{(qV/Tk_B)} - 1) \quad (1)$$

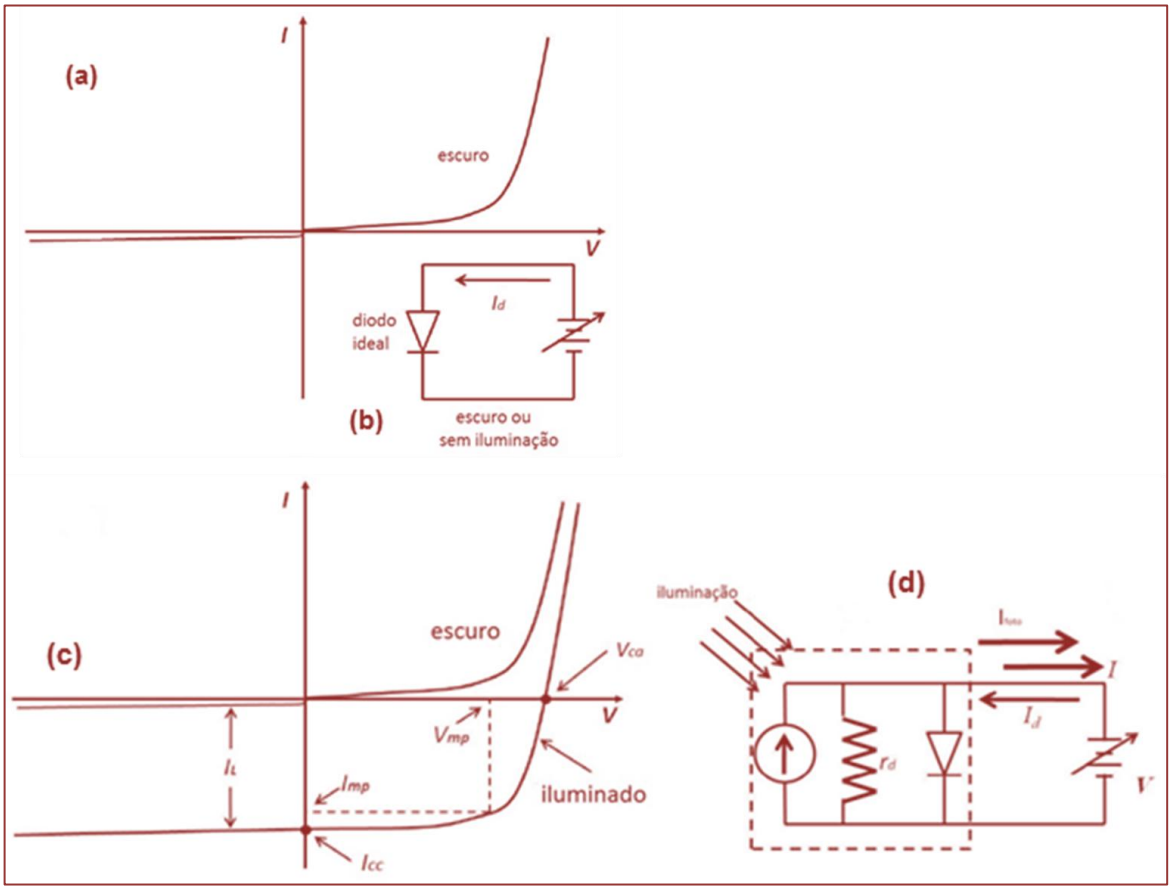
A capacidade de corrente do diodo pode ser controlada através da corrente de saturação I_o que está relacionada com alguns aspectos intrínsecos do material utilizado no diodo, como mostra a equação (2), onde A é a área da seção transversal do diodo, n_i é a concentração ou número de pares elétrons-buracos intrínseco, D_e e D_h são os coeficientes de cargas negativas (elétrons) e positivas (buracos), respectivamente, L_e e L_h representam as distâncias de difusão dos portadores minoritários de carga, N_A é a concentração de níveis receptores extrínsecos no lado p do diodo e N_D é a concentração de doadores extrínsecos no lado n do diodo.[17]

$$I_o = qA\left(\frac{D_e}{L_e}\frac{n_i^2}{N_A} + \frac{D_h}{L_h}\frac{n_i^2}{N_D}\right) \quad (2)$$

A Figura 4 (a) e (b) mostra a curva I-V e o circuito equivalente de um diodo ideal no escuro. Se o diodo ideal é desenvolvido para atuar como uma célula solar, passa, então, a apresentar uma corrente fotogerada (I_{foto}), atuando como uma fonte de corrente para uma carga externa e com diferença de potencial V. A corrente total será a superposição de duas correntes: a resultante da conversão de fótons e a proveniente da polarização direta, gerada pela voltagem entre os dois terminais do diodo.[17] A relação I-V passa então a ser descrita pela equação (3), conhecida como equação de Shockley para célula solar, onde I_{foto} está intrinsicamente relacionado ao fluxo de fótons incidente do Sol para a célula solar.[18]

$$I = I_{foto} - I_o(e^{(qV/Tk_B)} - 1) \quad (3)$$

Figura 4. (a) Curva I-V de um diodo ideal no escuro e (b) circuito equivalente de um diodo ideal. (c) Curva I-V de um diodo ideal iluminado e (d) circuito equivalente de uma célula solar de diodo ideal.



Fonte: Adaptado de Priampodo PS (2001).[17]

A curva I-V e o circuito equivalente característicos da célula solar são representados na Figura 4 (c) e (d). Na figura 4 (c) é possível observar a diferença entre as curvas da célula solar como diodo ideal sob iluminação e no escuro.

De modo geral, os principais parâmetros de uma célula solar são: a corrente de saída em curto circuito (I_{cc}), a tensão de saída em circuito aberto (V_{ca}), o fator de preenchimento (*F.P.*) e a eficiência de conversão (η).[16] A corrente em curto circuito I_{cc} é medida quando a voltagem entre os terminais é igual a zero (ou em curto circuito) e representa a capacidade de transmissão de corrente quando a célula está sob determinado nível de iluminação.

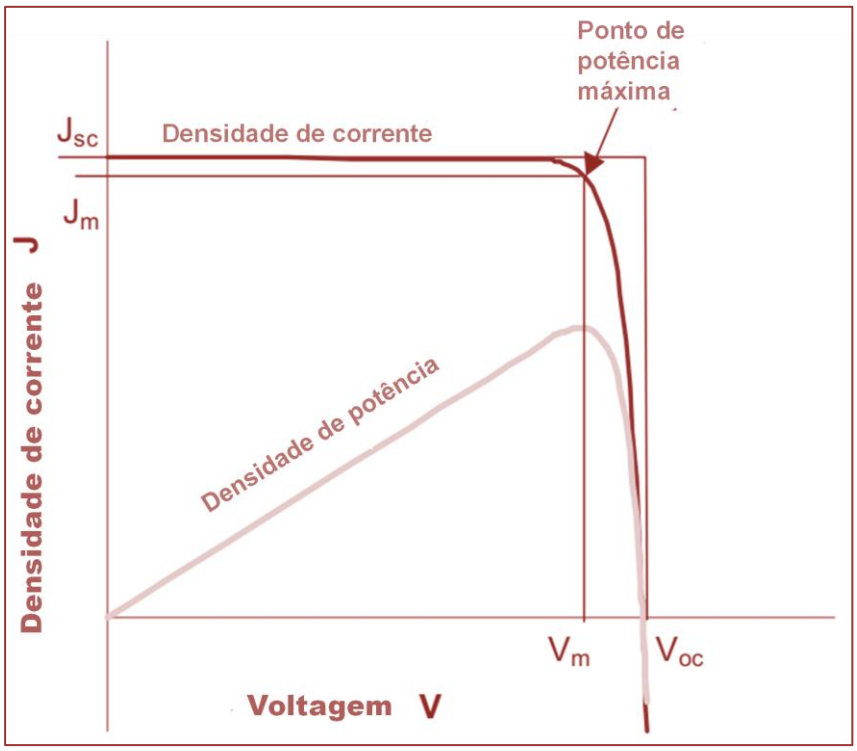
O valor da corrente de saída passa a ser $I = I_{cc} = I_{foto}$ a partir da equação (3) e é mostrado na Figura 5 no ponto onde a curva do diodo iluminado intercepta o eixo y e $V = 0$. A tensão de circuito aberto V_{ca} representa a máxima voltagem de saída da célula em determinado nível de iluminação, e é medida quando o terminal do circuito está aberto ou $I = 0$. A expressão para tensão em circuito aberto pode ser derivada da equação (3) quando a corrente I é nula, resultando na equação (4) abaixo:

$$V_{CA} = \frac{k_B T}{q} \, ln\left(\frac{I_{foto}}{I_O} + 1\right) \qquad (4)$$

A potência de saída para qualquer ponto da curva no quarto quadrante é numericamente igual à área do retângulo (Figura 5) e será máxima quando o produto for V_{mp}. I_{mp}:

$$P_{MP} = V_{MP} \cdot I_{MP} \quad (5)$$

Figura 5. Densidade de corrente J e voltagem V para célula ideal. A densidade de potência máxima J_m x V_m é dada pela área do retângulo interno. Retângulo externo tem área Jsc x Voc.



Fonte: Adaptado de Priampodo PS (2001).[17]

O terceiro parâmetro da célula solar, o fator de preenchimento *FP,* representa o quão próximo da idealidade a célula está, e é dado pela razão entre a máxima potência de saída e o produto I_{cc} e V_{ca}:

$$FP = \frac{P_{MP}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (6)$$

A eficiência de conversão da célula solar é o quarto parâmetro de uma célula solar, e indica o quanto da energia absorvida pela célula é convertida em eletricidade. É expressa pela equação (7), onde P_{in} é a energia total de incidência de luz sobre a célula:

$$\eta = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{P_{in}} = \frac{V_{CA} \cdot I_{CC} \cdot FP}{P_{in}} \quad (7)$$

No desenvolvimento de uma célula solar considera-se a otimização dos quatro principais parâmetros, mais do que a maximização de um particular, já que esta última, em geral, pode ocasionar diminuição dos demais.[17]

3.1.3. AS GERAÇÕES DE CÉLULAS SOLARES

A primeira geração de células solares surgiu a partir dos trabalhos com semicondutores realizados em 1954, pelos pesquisadores dos Laboratórios Bell: Chapin, Fuller e Pearson. As primeiras células eram feitas de junção p-n de silício e apresentavam eficiência de conversão de 6 %. A tecnologia de emprego do silício ainda é dominante no mercado atual e representa em torno de 90 % da produção mundial total. As células são compostas de uma camada de silício monocristalino (c-Si) com estrutura de monojunção p^+- p-n^+, com larga área e com espaçamento entre bandas em torno de 1.1 eV.[17]

Devido ao alto custo na obtenção de silício monocristalino, foram desenvolvidas novas tecnologias de fabricação, com utilização de silício policristalino e silício amorfo em células solares. Essas novas tecnologias levaram em consideração o compromisso entre o custo e eficiência de conversão, pois o uso de silício policristalino gera uma redução do preço da célula fotovoltaica, devido ao menor custo da fabricação. Em contrapartida, seu emprego reduz a eficiência devido ao menor tempo de vida dos portadores de carga neste último. A primeira geração de células solares empregando silício policristalino ainda domina o mercado com eficiência de 12 a 14 %.

A segunda geração de células solares surgiu a partir da aplicação de engenharia de novos materiais, visando à produção de materiais que pudessem aumentar a taxa de geração de pares elétron-buraco.[19] A substituição da tradicional camada de silício monocristalino ou policristalino, foi feita através da utilização de silício amorfo e de ligas de elementos semicondutores do grupo V, por exemplo, ligas Si-Ge, de elementos do grupo III-V, como as ligas binárias e ternárias GaAs e InGaAs, respectivamente, e de ligas binárias e quaternárias do grupo II-VI, CdTe e CIGS.[19] A substituição do silício pela liga Si-Ge com menor *band-gap*, leva a uma maior absorção da faixa de comprimentos de onda UV/Vis, aumento da taxa de geração de transportadores, resultando em um aumento na eficiência de conversão (acima de 18 %). Além disso, esta nova geração fez uso da técnica de produção e deposição em filmes finos.[20]

A terceira geração de células solares surgiu com enfoque na redução do custo da energia produzida por Watt das células da primeira e segunda geração, e na tentativa de superar os limites de eficiência impostos pelas células de junção p-n.[19,21] Nestes novos materiais, um aumento significativo da eficiência de conversão é buscado, mas mantendo a economia e custos ambientais. Esta nova geração emprega novos conceitos e alternativas para as células de semicondutores p-n da primeira geração e da segunda geração, como o uso de:

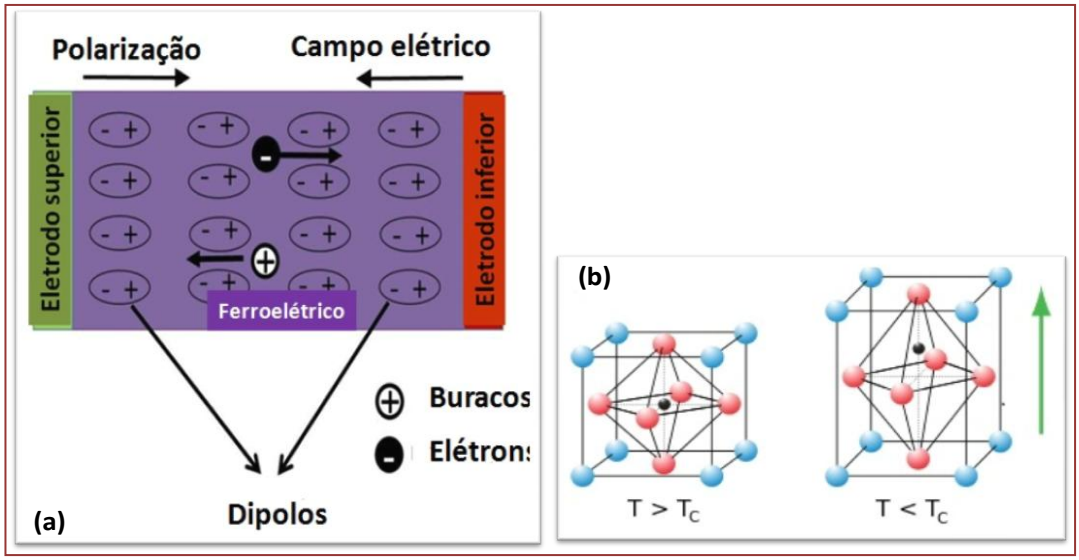
a) níveis múltiplos de energias - para absorver em diferentes regiões do espectro solar, como nas células com multicamadas (*tandem*), com sistemas concentradores, células de filmes finos de Si amorfo, ou nanoestruturados, nas células com geração de múltiplos *exciton* e com espaçamentos entre bandas intermediários.

b) novos tipos de materiais – utilização de novos tipos de materiais, além dos tradicionais semicondutores, as DSSC (Células Solares Sensibilizadas por Corante ou de Gratzel), como as células CZTS Sulfeto estanho de zinco e cobre e suas derivadas à base de selênio, CZTSe e CZTSSe, as células solares orgânicas e poliméricas, as células à base de inorgânicos como as perovskitas (ferroelétricos) e células solares de poço quântico (*dot-quantum*).

3.2. FERROELÉTRICOS FOTOVOLTAICOS

O fenômeno fotovoltaico em materiais ferroelétricos ocorre de maneira diferente ao proporcionado em junções do tipo p-n. Nos ferroelétricos, não há uma interface entre dois materiais e o efeito ocorre no volume (*bulk*) do material, como mostra a Figura 6:[19]

Figura 6. (a) Representação das interfaces eletrodo/ferroelétrico. (b) distorção da perovskita abaixo da temperatura de Curie (T_c).



Fonte: Adaptado de Jalaja MA (2015).[19]

Ao ser absorvido, o fóton gera um par elétron-buraco, que é separado pelo campo elétrico gerado pelos dipolos ferroelétricos (eixo ferroelétrico).[19] Essas cargas fotogeradas são mantidas separadas pelo campo interno gerado pelos domínios ferroelétricos, característico das perovskitas ferroelétricas. A capacidade de chaveamento da orientação da polarização, tão conhecida nos ferroelétricos, permite a mudança de direção da fotocorrente. Em contrapartida, os materiais ferroelétricos exibem valores de densidade de corrente reduzidos e baixa eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (Tabela 1), sendo um ponto negativo a ser superado para aplicações fotovoltaicas.[22]

O efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos volumétricos (*bulk*) foi relatado primeiramente em trabalhos com monocristais de titanato de bário, na segunda metade dos anos cinquenta, sendo este mesmo efeito também observado em outras composições ferroelétricas.[23] Além disso, os materiais ferroelétricos apresentavam algumas características particulares: a separação de cargas ocorria em região de volume, não necessitando de uma interface como a junção p-n e a fotocorrente era gerada apenas ao longo da direção de polarização.

Tabela 1. Parâmetros fotovoltaicos obtidos em cerâmicas ferroelétricas.

Heteroestrutura material / eletrodo(s)	V_{oc} (V)	J_{cc} (A/m²)	ECE máxima (%)	EQE (%)	Irradiação λ (nm) / intensidade (W/m²)
$BaTiO_3$ dopado / Au	-70	-10^{-6}	-	-	mercúrio / 100
KBNNO / ITO	-7×10^{-4}	-10^{-3}	-	-	halógena / 40
ITO / BFO / Au	0,58	0,05	0,005	0,16	405 / 100
ITO / BFO5Sm / Au	0,7	0,94	0,25	3	405 / 100
TO / BFO3Nd / Au	0,77	0,45	0,08	1,4	405 / ~100
ITO / BFO5Nd / Au	0,72	1,27	0,24	4,0	405 / ~100

Nota: V_{oc}: voltagem em circuito aberto. J_{cc}: densidade de corrente em curto circuito. ECE: eficiência de conversão de energia (fator de preenchimento). EQE: eficiência quântica externa (eficiência de conversão).
Fonte: Adaptado de Tu CS (2018).[22]

O efeito fotovoltaico em ferroelétricos permaneceu durante décadas muito mais como um fenômeno de curiosidade acadêmica do que aplicação prática, devido à baixa eficiência de conversão desses dispositivos (≤ 0,1 %) em função, principalmente, da baixa densidade de fotocorrente, da ordem de nA cm^{-2}. O elevado valor do gap de energia é o fator que determina isto. A partir de 2008, a descoberta de elevada fotovoltagem em filmes finos de ferrita de bismuto revitalizou a terceira geração de células solares com trabalhos de desenvolvimentos de materiais ferroelétricos para aplicações fotovoltaicas,[1,24] aplicação de engenharia de espaçamento entre bandas,[6,7] utilização de dispositivo híbrido ferroelétrico-junção p-n,[2] permitindo assim a obtenção de avanços significativos, especialmente em ferroelétricos do tipo perovskita à base de óxidos.

3.2.1. A FÍSICA DOS FERROELÉTRICOS FOTOVOLTAICOS

A relação entre a corrente fotovoltaica J_i em ferroelétricos e a luz absorvida é dada pela expressão:

$$J_i = p_j p_l B_{ijk} I_o \tag{8}$$

Assumindo que a absorção é isotrópica, I_o é a intensidade da luz absorvida e p_n é a polarização do meio na direção n.[25]

A magnitude do tensor β é dada por:

$$B_{ijk} = e l_o \zeta \emptyset (\hbar\omega)^{-1} \tag{9}$$

Onde ζ é a assimetria de excitação, $\emptyset$ é o rendimento quântico, $\hbar\omega$ é a energia do fóton, e a carga elementar e lo é o caminho livre médio dos portadores de carga. A eficiência de conversão de energia do efeito fotoferroelétrico é expressa por:

$$\eta = B_{ijk} E \tag{10}$$

O campo elétrico E está relacionado com J_i por:

$$E = \frac{J_i}{\sigma_{pv}} \tag{11}$$

Onde σ_{pv} é a fotocondutividade. Em cristais, geralmente os valores de β e E são bem reduzidos. Quando o tamanho da amostra é da ordem de I_o , a contribuição para a fotocorrente é dada por todos os portadores excitados e E torna-se muito maior.[25]

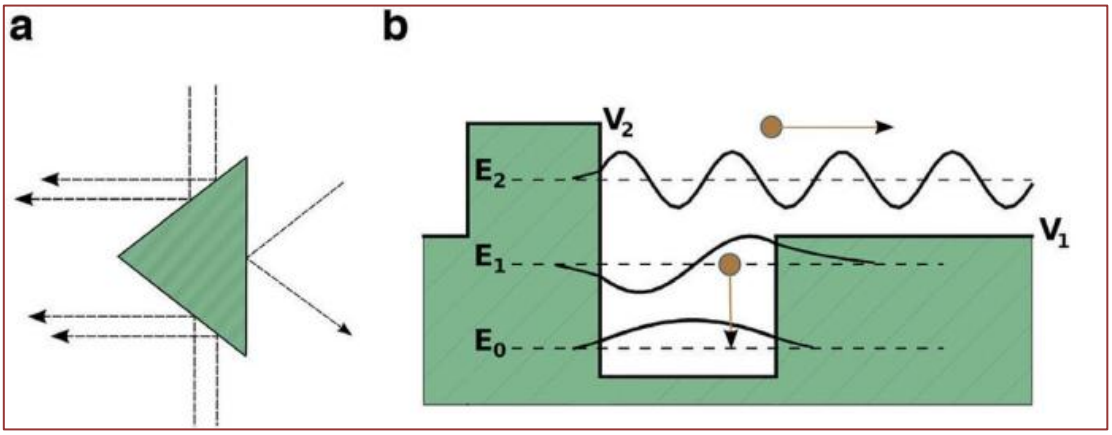
3.2.2. MODELOS TEÓRICOS PARA EXPLICAÇÃO DO FENÔMENO

O efeito fotovoltaico nos materiais ferroelétricos é um fenômeno complexo. A fotovoltagem se mostrou dependente de muitos fatores, tais como: intensidade da luz, condutividade elétrica, orientação cristalográfica, polarização remanescente, parede de domínios, e da interface eletrodos/ferroelétrico.[23,24] Diversos modelos foram propostos para explicar a fotovoltagem nos ferroelétricos com base no efeito fotovoltaico de volume,[27,28] na teoria de paredes de domínios,[26] em interface ferroelétrico/eletrodo[24] e no modelo de campo de despolarização.[29] Todos os modelos citados acima têm como característica comum a teoria de que a fotovoltagem é gerada no volume do ferroelétrico.

3.2.2.1. MODELOS PARA O EFEITO FOTOVOLTAICO DE VOLUME (BPE)

O *efeito fotovoltaico de volume (BPE)*, também chamado de efeito fotogalvânico, foi observado em monocristais de $LiNbO_3$, $BaTiO_3$ e cerâmicas de PZT, ocorrendo apenas em materiais com falta de simetria central.[25] Dentre os modelos assumidos para explicar o efeito, o mais simples é o *modelo de portadores assimétricos*, que se baseia em centros de dispersão assimétrica dos portadores no material, representado graficamente na Figura 7 (a).[30] Há difusão aleatória de portadores e movimentação de portadores de carga na região, gerando corrente. A corrente originada é local e com tempo de vida curto, devido ao aumento de entropia do processo. O *modelo do poço potencial assimétrico* (Figura 7 (b)), considera a assimetria do potencial eletrostático, nos centros de geração de portadores, originada a partir da polarização elétrica.[30] Os portadores de carga são fotoexcitados do nível fundamental de energia E_0 para E_1 e E_2 onde a energia potencial (V) é menor que V1 e V2, respectivamente, como mostra a figura 7 (b).

Figura 7. Modelos para o efeito fotovoltaico de volume: (a) Centro de dispersão assimétrica dos portadores. (b) poço potencial assimétrico em um centro gerador de portadores.

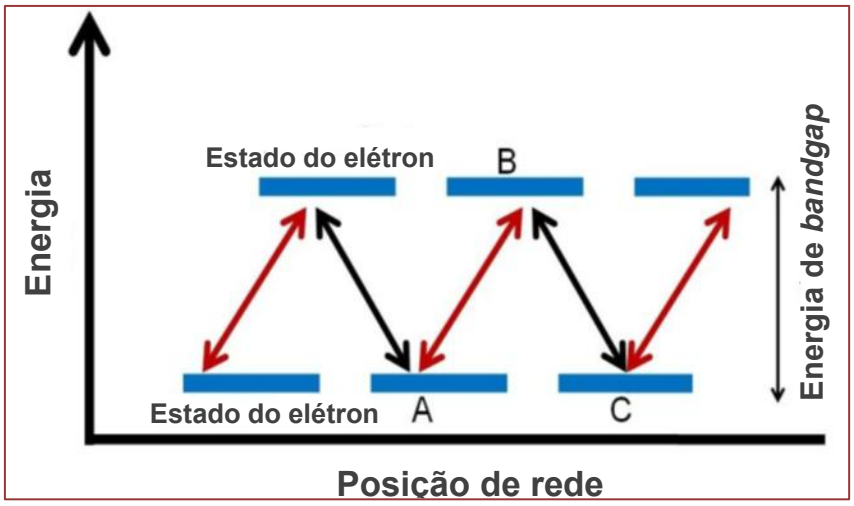


Fonte: Butler KT (2015).[30]

Os elétrons excitados são aprisionados no poço potencial se a energia de excitação for menor que E_1. Se a energia for maior que V2 os portadores divergem isotropicamente do centro absorvente, levando a um abaixamento na corrente líquida. Somente quando a energia de excitação E estiver entre os dois potenciais, haverá fluxo de corrente líquida em direção à extremidade livre do poço. A assimetria no potencial eletrostático dos centros de absorção de luz é gerada pela polarização dielétrica.

O *modelo da corrente de deslocamento* considera o ferroelétrico como sendo uma fonte de corrente. A natureza não-centrosimétrica do cristal ferroelétrico gera uma corrente permanente J_s. A probabilidade de transição do elétron "saltar" de um estado para o outro (excitação) é diferente da probabilidade do processo reverso (decaimento), causando uma distribuição assimétrica dos portadores de carga fotogerados (do átomo central) levando a formação de corrente em estado permanente.[19]

Figura 8. Modelo da corrente de deslocamento de elétrons



Fonte: Adaptado de Jalaja MA (2015).[19]

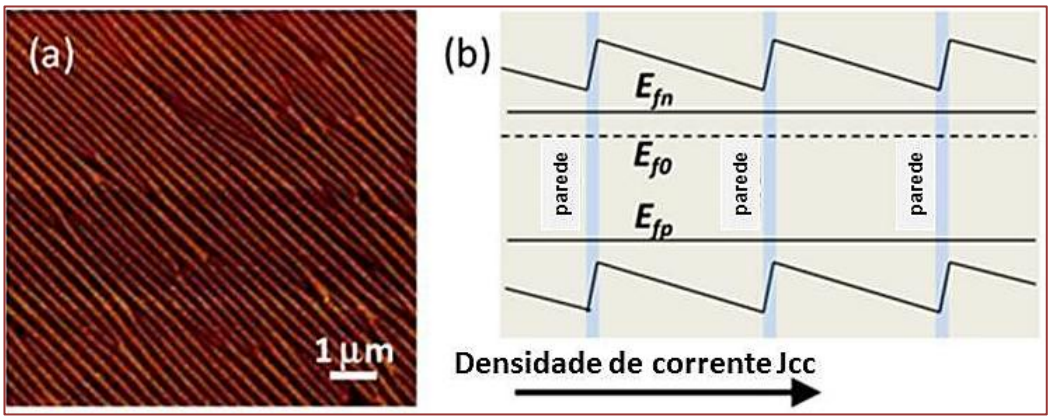
Esta teoria recebeu bastante atenção devido à capacidade de prever com precisão a elevada fotovoltagem nestes materiais; o processo não-linear óptico, resultante de interações de segunda ordem com luz monocromática, origina uma corrente de deslocamento; essa corrente é resultado do deslocamento espacial dos portadores durante a excitação entre bandas; o elétron de uma célula unitária sofre deslocamento (Figura 8) indo de A à B com absorção de fóton (seta vermelha) ou de B à C, liberando fônons (seta preta).

3.2.2.2. MODELO DA PAREDE DO DOMÍNIO

O modelo da *parede do domínio* foi proposto por Yang e colaboradores ao estudar a origem da elevada fotovoltagem (conhecido como efeito anômalo fotovoltaico, APE), em ferritas de bismuto.[24] Este modelo estabelece que as separações de cargas fotogeradas ocorrem nas paredes dos domínios (Figura 9 (a)) devido à estrutura potencial periódica dessa região.[24,26] A fotovoltagem produzida nas paredes dos domínios periodicamente ordenados contribui em uma somatória em série (Figura 9 (b)), gerando voltagem acima

da energia de band gap. A corrente produzida pelo efeito fotovoltaico de volume pode ser parcialmente cancelada ou somada dependendo da direção da corrente produzida pela parede do domínio.[26] Se as fotocorrentes geradas pelos dois efeitos estiverem na mesma direção, a eficiência de conversão de energia é amplificada.

Figura 9. (a) Imagens de microscopia de piezoresposta mostrando faixas orientadas de 71° das paredes dos domínios do $BiFeO_3$. (b) Representação esquemática do alinhamento de banda em curto-circuito e do fluxo de corrente sob iluminação.



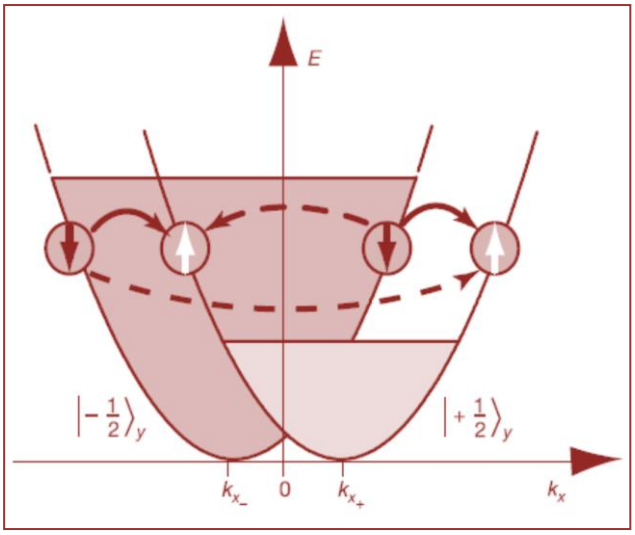
Fonte: Adaptado de Seidel J (2011).[26]

3.2.2.3. MODELO FOTOVOLTAICO BASEADO EM SPIN ELETRÔNICO

Trabalhos recentes com multiferróicos levam em consideração o efeito das propriedades de spin dos elétrons no fenômeno fotovoltaico.[8,31] A vantagem dos multiferróicos em relação aos ferroelétricos é o menor valor de gap de energia que favorece a absorção de luz no comprimento do visível e infravermelho próximo, constituindo a maior parte da energia solar.[1,2] Nos multiferróicos - materiais com combinação de características ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas - além da contribuição da polarização ferroelétrica, há também a contribuição de spin magnético (ferromagnética): a interação elétron-elétron controla o ordenamento magnético, resultando em valores de espaçamento entre bandas de energia inferiores aos encontrados, em geral, naqueles materiais exclusivamente ferroelétricos.[32]

Os modelos, ainda em estágio de consolidação e desenvolvimento, mostram que apesar do papel principal da polarização, há uma contribuição magnética do spin. Nesses materiais, há a divisão das bandas de energia do elétron - devido à interação entre spin-órbita em potencial assimétrico – correspondendo ao estado de *spin up* e *spin down* que é deslocado de um momento angular orbital total k. Dependendo do sentido de polarização da luz (horária e anti-horária), os elétrons podem ser excitados de um momento kz maior ou menor que zero e a natureza das divisões pode ser diferente, de acordo com as contribuições do orbital para a banda de condução e valência.[31] A Figura 10 mostra a divisão da banda de condução em dois estados de spins na direção y. Se uma das sub-bandas for ocupada ocorrerá dispersão assimétrica resultando em pequena corrente na direção y.

Figura 10. Interação spin-orbita em potencial assimétrico resultando em divisão dos níveis de energia para estados de spin-up and spin-down em multiferróicos.



Fonte: Ganichev SD (2002).[31]

3.2.3. NIOBATO DE POTÁSSIO DOPADO COM BÁRIO E NÍQUEL

Partindo de estudos teóricos utilizando métodos computacionais para cálculos de primeiros princípios, com base na teoria do funcional da densidade,[33,34] um novo composto foi desenvolvido recentemente e mostrou grande potencial como material ferroelétrico fotovoltaico:[6] o niobato de potássio dopado com bário e níquel $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_3]_x$ ou $(K_{1-x}\,Ba_x)(Nb_{1-x/2}\,Ni_{x/2})O_{3-\delta}$). Trata-se de uma perovskita a base de óxidos, pertencente à família do niobato de potássio ($KNbO_3$), um material promissor como ferroelétrico livre de chumbo, com simetria cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente. Apesar do largo *espaçamento entre bandas*, em torno de 3 eV, (Tabela 2), estudos com o $KNbO_3$ mostraram resultados promissores para aplicação óptica, como fotorefrativo e fotossensível, quando são dopados com determinados elementos de transição.[35]

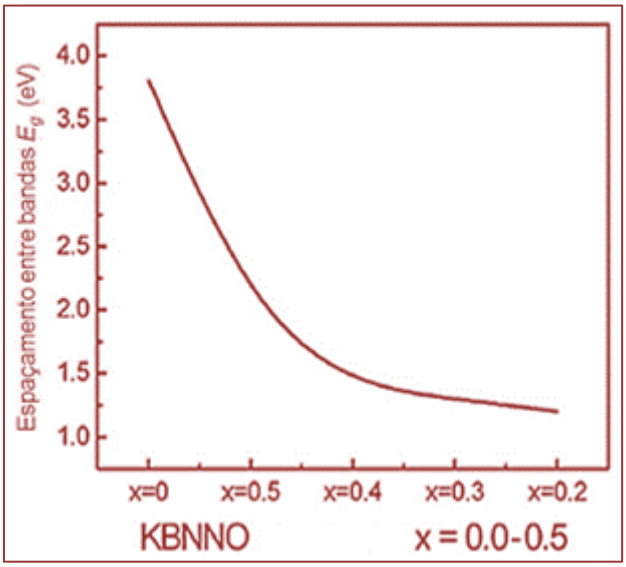
Tabela 2. Comparação dos valores de espaçamento entre bandas E_g para óxidos ferroelétricos.

Ferroelétrico	E_g (eV)
$BaTiO_3$	3,3
PLZT $_{(3/52/48)}$	3,4
$BiFeO_3$	2,2 - 2,7
$BiMnO_3$	1,1
Bi_2FeCrO_6	1,4 - 2,0
$LiNbO_3$	3,78
$KNbO_3$	3,3
$(KNO)_x(BNNO)_{1-x}$	1,5 - 3
$KBiFe_2O_5$	1,6

Nota: E_g: espaçamento entre bandas de energia
Fonte: Adaptado de Pailard C (2016).[32]

A mistura de teores controlados do niobato de bário e níquel ($BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}$ ou BNNO) ao $KNbO_3$ leva a introdução do cátion Ba^{+} no sítio A, substituindo uma fração dos íons K^{+} e a introdução do cátion Ni^{+2} no sítio B, substituindo parte dos íons Nb^{+5} da perovskita e gerando vacâncias de oxigênio, de forma a compensar a diferença de cargas (ver Figura 95 em Anexo 8.3). Esta dopagem origina estados eletrônicos no espaçamento entre bandas do $KNbO_3$ e causa uma redução do E_g entre 1,1 e 3,8 eV, de acordo com o teor de dopante (Figura 11). A matriz $KNbO_3$ por sua vez fornece a ferroeletricidade e, consequentemente, a polarização do composto.[36,37] A incorporação desses cátions ferroeletricamente inativos não suprime em teoria a ferroeletricidade completamente, porém leva a uma redução na temperatura de transição da fase ferroelétrica, à medida que se aumenta o teor de dopante BNNO.

Figura 11. Variação estimada do espaçamento entre bandas E_g do KBNNO para diferentes teores de BNNO (x = 0.0 - 0.5).



Fonte: Adaptado de Jallaja MA (2015).[19]

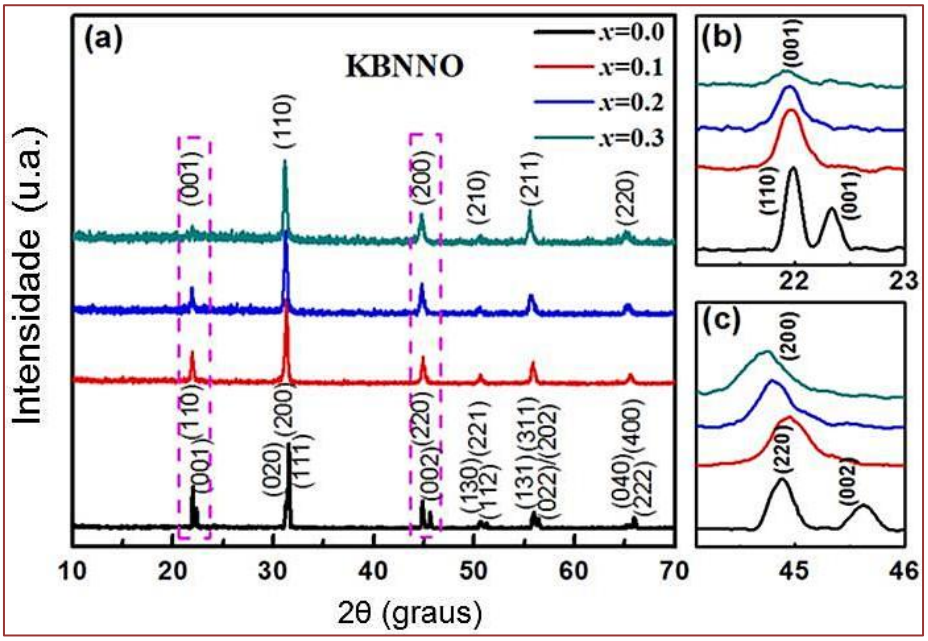
O estudo realizado por Zhou e colaboradores na síntese em cerâmicas de KBNNO por reação em estado sólido, mostraram que há mudança gradual de fase ortorrômbica-tetragonal-cúbica para teores acima de x = 0,1, com deslocamento dos picos principais da perovskita: os picos dos planos (110) e (001) começam a se fundir no pico (001) e os picos (220) e (002) no pico (200) como o difratograma mostrado na Figura 12 (b) e (c), respectivamente.[7] Grinberg e colaboradores, encontraram a mesma mudança gradual ortorrômbica - cúbica, além da presença de fase tetragonal na composição x = 0,1, indicada no difratograma através da presença de "ombro" ao lado do pico correspondente ao plano (200) e que representa a "sub" célula cúbica da perovskita.[6]

Em trabalho realizado posteriormente aos acima citados, Song e colaboradores observaram picos de reflexão em torno de 45°, indicando estrutura tetragonal na faixa de composição de x = 0,1 a 0,4. Para a composição x = 0,5 somente um pico foi observado, sugerindo estrutura cúbica exclusivamente a partir desta composição.[38]

Wu e colaboradores em seu estudo com a síntese do KBNNO, através do método sol-gel baseado em Pechini, observaram a mesma transição ortorrômbica-cúbica para composições variando de 0,1 a 0,4 e diminuição na intensidade dos picos do difratograma

com o aumento da dopagem com BNNO, sugerindo perda de cristalinidade do KBNNO acima de x = 0,4.[39]

Figura 12. (a) Padrões de difração de raios x do KBNNO para diferentes teores de x; Padrões ampliados em torno de 2θ: (b) 22° e (c) 45°.



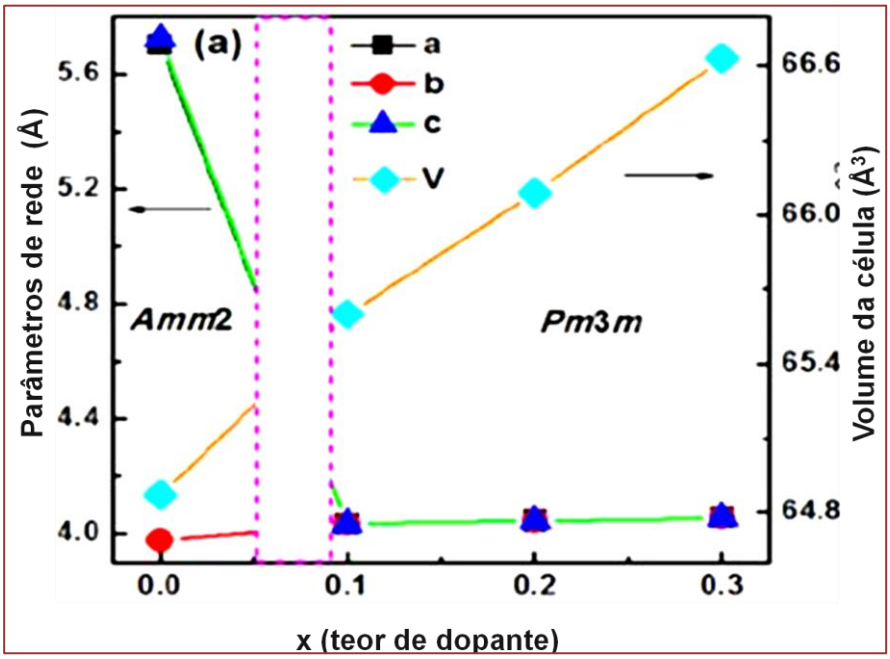
Fonte: Adaptado de Zhou W (2014).[7]

A introdução do Ni^{+2}, com raio iônico de 0,69 Å, portanto maior que o raio iônico do Nb^{+5} (0,64 Å), leva ao contínuo aumento do volume da célula cristalina à medida que se eleva o teor de dopante níquel. O parâmetro de rede *b* cresce continuamente, enquanto os parâmetros *a* e *c* sofrem contínua redução até se igualarem à *b*, conforme se observa na Figura 13. A tensão gerada na rede cristalina, induzida pela substituição de parte dos íons de nióbio pelos de níquel, é amenizada pela introdução do Ba^{+2} com raio iônico (1,35 Å), menor que do K^{+1} (1,38 Å). Para restabelecer o balanço de cargas, desequilibrado pela diferença de cargas entre o níquel (+2) e o nióbio (+5), há formação de vacâncias de oxigênio.[7]

A deformação causada pela introdução do níquel é confirmada através de espectroscopia Raman, nos trabalhos de Zhou e Wu, que observaram a presença de modos vibracionais em torno de 860 ~ 880 cm^{-1} correspondente ao alargamento do octaedro BO_6, devido à presença do elemento de transição.[7,39]

O desaparecimento do modo v_2 em 580 cm^{-1} e a diminuição da intensidade relativa do modo $v_1 + v_5$ em 860 cm^{-1}, conforme aumenta o teor de dopante (Figura 14), sugerem transição de fase ortorrômbica para cúbica, de acordo com os autores. Esses trabalhos também identificaram a presença na rede cristalina de estruturas nanométricas (*clusters*) ricas em cátions K^{+1} e Ba^{+2}.

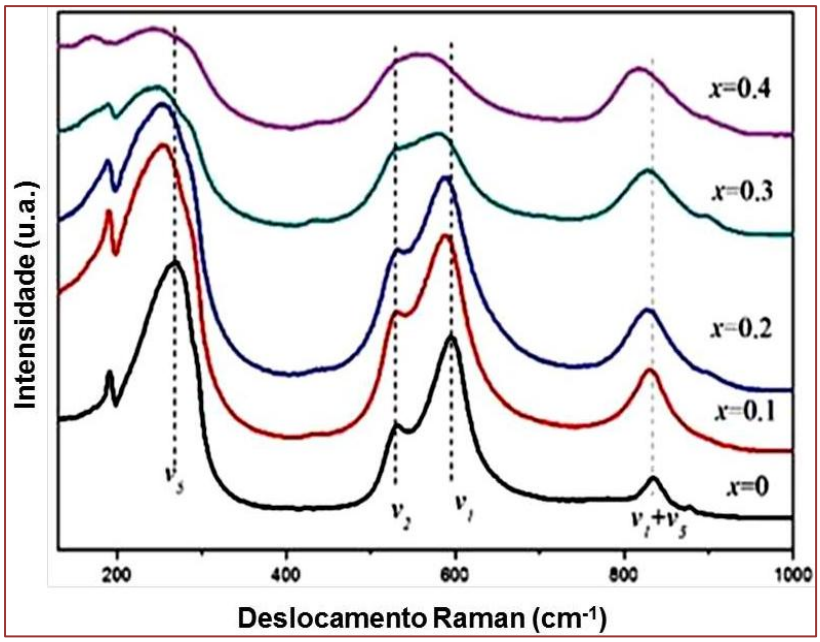
Figura 13. Parâmetros de rede e volume da célula unitária do KBNNO versus composição.



Fonte: Adaptado de Zhou W (2014).[7]

Ainda, de acordo com os autores, os resultados de espectroscopia Raman para o KBNNO, fornecem informações suficientes para concluir que a simetria das composições 0,1 a 0,3 é diferente do grupo espacial *Pm3m*. A cerâmica de $KNbO_3$ apresenta três tipos de transições de fases/simetrias: 1) ferroelétrica-romboédrica para ferroelétrica-ortorrômbica em - 55 °C (~218 K); 2) ferroelétrica-orto para ferroelétrica-tetraédrica em 213 °C (~486 K) e 3) ferroelétrica-tetra para paraelétrica-cúbica em 420 °C (~693 K).[36,40,41] Essas transições são acompanhadas de anomalias na constante dielétrica e observadas como picos na curva dielétrica em função da temperatura e frequência.

Figura 14. Espectro de espalhamento Raman do $KNbO_3$ (x = 0,0) e KBNNO (x = 0,1 - 0,4).

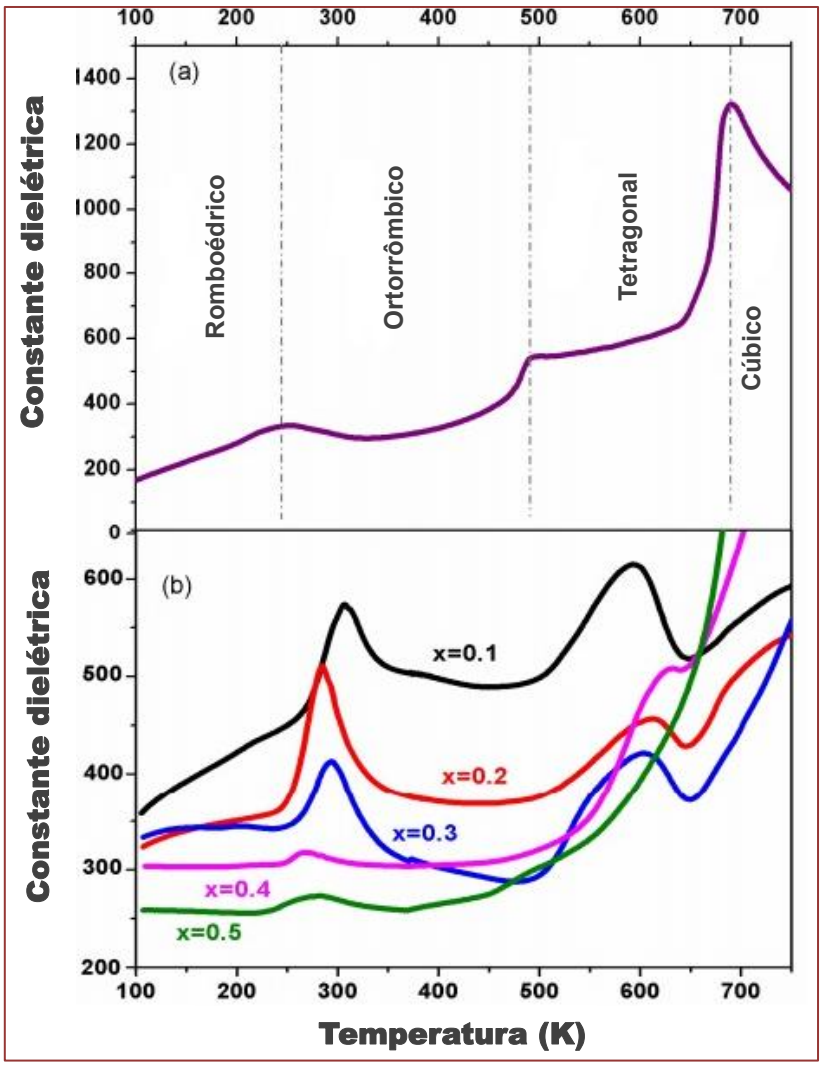


Fonte: Adaptado de Wu P (2016).[39]

A curva de dependência desta propriedade com a temperatura é, portanto, uma maneira útil de verificar a evolução de fase do material ferroelétrico. Dentre os trabalhos encontrados na literatura com o KBNNO, Song e colaboradores encontraram duas anomalias na curva da constante dielétrica (Figura 15) em função da temperatura: em torno de 27 °C (~300 K) e 327°C (~600 K) para as composições x = 0,1 a 0,4; e apenas uma anomalia, em torno de - 3 °C (270 K), para composição x = 0,5.[38] De acordo com o trabalho, o resultado sugere que, para teor acima de x = 0,4, a polarização ferroelétrica é mantida. Os autores também relataram aumento de simetria de fase à medida que se aumenta o teor de dopante, à temperatura ambiente.[38] Grinberg e colaboradores relataram anomalias na constante dielétrica, em torno de 450 K e 600 K, somente para a composição KBNNO com x = 0,1, além de redução na constante dielétrica à medida que se aumenta o teor de dopante.[6] Os trabalhos citados também mostraram a mudança no espectro de absorção óptica em função da dopagem com o elemento de transição Ni^{+2}.

Grinberg relatou valores do espaçamento entre bandas de energia variando entre 1,1 e 2,0 eV para o KBNNO, em comparação aos 3,8 eV do material de origem, o $KNbO_3$. As amostras são de cor verde, contrastando com a amostra branca do $KNbO_3$.

Figura 15. (a) Dados dielétricos para a cerâmica $KNbO_3$. (b) Dados dielétricos para a cerâmica KBNNO (x = 0,1 - 0,5).

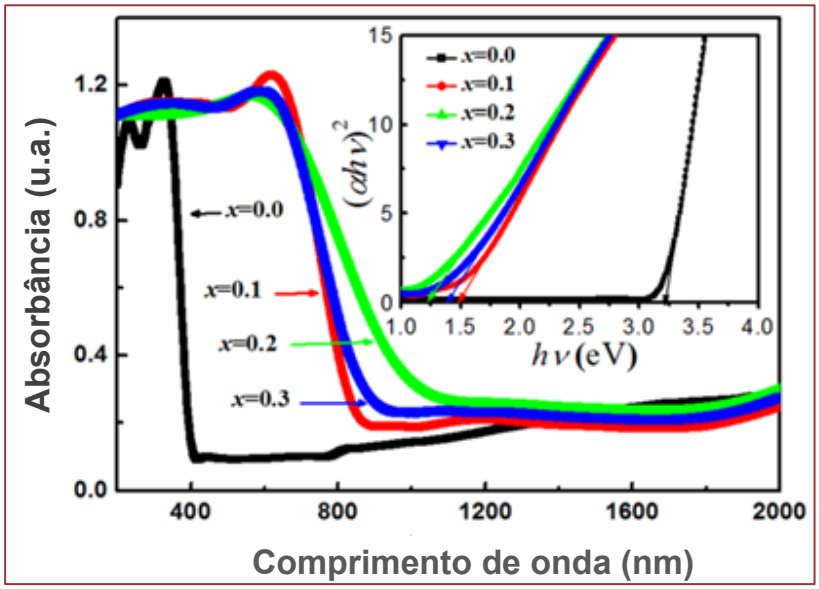


Fonte: Adaptado de Song B (2017).[38]

Ainda de acordo com o autor, a capacidade de modificação do espaçamento entre bandas do material (através de dopagem) chega a ser 150 % maior do que os alcançados em dopagens de outros ferroelétricos. Esta variação de 1,1 - 3,8 eV foi a maior observada para um material ferroelétrico óxido até o momento que o estudo foi publicado (2014).[6]

Zhou mostrou a variação na absorção do espectro de comprimentos de onda do $KNbO_3$ (Figura 16), com borda de absorção na faixa correspondente ao ultravioleta (~380 nm).

Figura 16. Espectro de absorção UV/Vis/NIR das cerâmicas sintetizadas e Curva de Tauc para o espectro de absorção (*inset*).



Fonte: Zhou W (2014).[7]

Após dopagem, a curva de absorção do material sofre deslocamento para maiores comprimentos de onda, aumentando a absorção para comprimentos de onda na faixa do visível e também do infravermelho próximo. O gap óptico estimado a partir da Curva de Tauc (função Kubelka-Munk $(\alpha h\upsilon)^2$ versus energia ($h\upsilon$)) foi de 3,20 eV para o $KNbO_3$ e entre 1,2 a 1,5 eV para o KBNNO com dopagens entre 0,1 - 0,3. De acordo com o autor, para o $KNbO_3$ a região de borda de absorção fundamental ocorre devido à transição de elétrons da parte superior da banda de valência (estado 2*p* do oxigênio) para a região inferior da banda de condução (estado 4*d* do nióbio).[7]

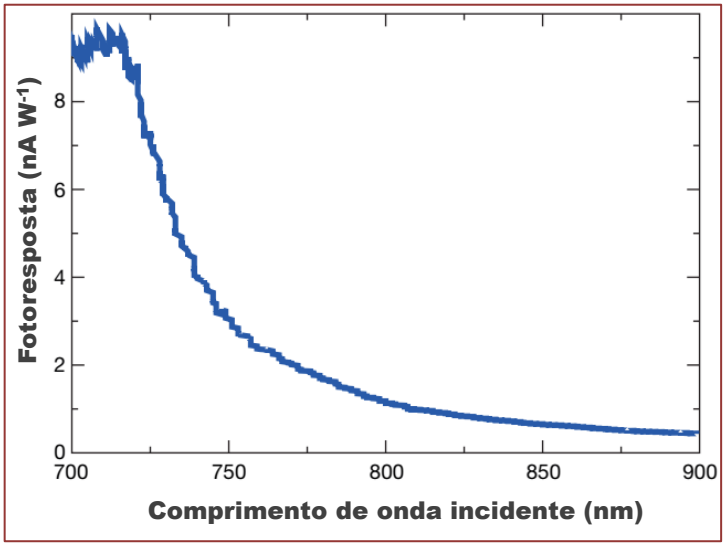
Para o KBNNO, a absorção de luz na faixa do visível ocorre devido à transição entre bandas dos estados hibridizados 3*d* (Ni) - 2*p* (O) e o estado 4*d* (Nb). O estado preenchido pelo Ni^{+2} tem papel fundamental na redução do espaçamento entre bandas de energia, permitindo absorção em faixas de comprimentos de onda que tornam o material com grande potencial para aplicação fotovoltaica e fotocatalítica.[38] O níquel, substituindo o nióbio, é coordenado por íons de oxigênio carregados negativamente, em um octaedro. Estes vizinhos carregados (ligantes) geram um campo eletrostático no íon central que coordenam, conhecido como campo cristalino, que pode ser descrito pela natureza de seu arranjo e intensidade de seu campo elétrico e é um dos fatores que permitem a transição Ni d-d em uma matriz hospedeira. Além disso, mudanças no campo cristalino são induzidas por distorções locais no sítio octaédrico, alterando as propriedades ópticas.[42]

Grinberg e colaboradores examinaram a dependência da resposta da fotocorrente com o comprimento de onda incidente variando de 700 a 900 nm (Figura 17). A resposta inicia-se a partir de 850 nm (1,46 eV), apresentando pico em torno de 710 nm (1,74 eV). e a fotoresposta do KBNNO é controlada pela polarização e muito mais elevada que a apresentada pelos materiais (Pb, La)(Zr, Ti)O_3 e (Na, K)NbO_3 (Tabela 3).[6]

Em materiais ferroelétricos, os portadores de carga fotogerados são separados pela polarização induzida pelo campo elétrico interno que ocorre em todo o material. O

KBNNO, com estrutura cúbica, apresenta quebra do alinhamento polar ferroelétrico em longa distância, devido ao aumento de simetria. Dessa forma, os autores mostraram em seu trabalho a importância da aplicação de campo elétrico externo, induzindo polarização do eixo ferroelétrico e permitindo a separação desses portadores. Além disso, a direção da fotocorrente é revertida quando o material é polarizado na direção oposta. Este efeito foi encontrado também em outros trabalhos como os de Wu e Ji.[39,43] e é característico da separação dos portadores de carga excitados, pelo efeito de volume do ferroelétrico. Os autores encontraram valores de densidade de corrente ($J_{c.c.}$) em curto circuito e voltagem em circuito aberto ($V_{c.a.}$) de 40 nA cm^{-2} e 3,5 V, respectivamente.[6]

Figura 17. Medida de fotoresposta da cerâmica KBNNO.



Fonte: Adaptado de Grinberg I (2017).[6]

Tabela 3. Densidade de corrente (Jsc/Φ0) e campo elétrico em circuito aberto (Voc/d) para diferentes fotoferroelétricos

	$J_{c.c}$ / Φ_0 (μA mW^{-1})	$V_{c.a}$ / d (kV cm^{-1})	Espectro de Iluminação (nm)
$BaTiO_3$	1,5 x 10^{-5}	0,07	488
ITO / PLZT / Pt	2,9 x 10^{-6}	0,14	250 - 1100
ITO / PLZT / Mg	4,6 x 10^{-4}	0,27	250 - 1100
PLZT dopado c/ WO_3	8,8 x 10^{-5}	2,2	366
ITO / BFO /Au	0,6	6,5 x 10^{-5}	373
$(KNO)_{0,9}(BNNO)_{0,1}$	1,0 x 10^{-2}	1,8	Luz branca

Nota: $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito. Φ_0: densidade de energia na área de iluminação. $V_{c.a}$: voltagem de saída em circuito aberto. *d*: distância entre eletrodos.

Fonte: Paillard C (2016).[32]

O valor elevado de $V_{c.a}$ está em concordância com o reportado por Brody em seu estudo de dependência da temperatura e fotocorrente nas cerâmicas ferroelétricas.[44]

3.3. ESPECTRO ELETRÔNICO DE METAIS DE TRANSIÇÃO 3D

3.3.1. TIPOS DE ESPECTROS

Os espectros são classificados em dois grupos: (1) emissão, do tipo contínuo, de banda ou de linha e (2) absorção, do tipo d-d ou do tipo transferência de cargas.

Espectros do tipo emissão contínuo ocorrem devido à excitação térmica das moléculas e ocorrem em sólidos constituídos de ferro ou carbono, quando aquecidos até o brilho. Espectros do tipo banda consistem em bandas de diferentes cores, separadas por região escura, e são emitidos pela molécula em estado térmico inferior ao estado que promoveria ruptura das moléculas. Espectros de linha são emitidos pelo vapor dos elementos e consistem em linhas de brilho em diferentes regiões do visível, em contraste a um fundo escuro. Espectros de absorção ocorrem quando o material absorve parte do espectro de luz incidido. No espectro d-d a absorção ocorre entre os orbitais d. No espectro de transferência de cargas ocorre do metal de transição para o ligante e vice-versa.[45]

3.3.1.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO EM METAIS DE TRANSIÇÃO

As transições eletrônicas de absorção ocorrem entre níveis divididos do orbital d do átomo central, dando origem ao espectro de campo ligante ou d-d.

O espectro compreende a região do infravermelho próximo, do visível e ultravioleta.[45]

A espectroscopia de absorção eletrônica segue três princípios básicos:

(i) O Princípio de Franck-Condon: não há mudança considerável da posição atômica, no momento da absorção, pois a transição ocorre em um tempo muito curto (10^{-15} segundos), permanecendo a mesma configuração molecular e o mesmo estado cinético-vibracional que o do estado fundamental.

(ii) Estados vibracionais entre transição eletrônica: A transição frequentemente ocorre do nível vibracional fundamental (no estado eletrônico fundamental) para diversos níveis vibracionais de um estado eletrônico excitado em particular. Isto origina estruturas vibracionais finas, gerando um pico principal de transição eletrônica. Essas transições, a partir de seu estado fundamental (v_0) e seus níveis vibracionais (v_1, v_2, etc.) são representados por $v_0 \rightarrow v_0$, $v_0 \rightarrow v_1$, $v_0 \rightarrow v_2$.

(iii) Condição de simetria: para ocorrência das transições descritas acima.

3.3.2. ESQUEMAS DE PAREAMENTO

Ao orbitar, o elétron produz campo magnético perpendicular ao plano de órbita. Os momentos angulares orbital e de spin têm seus vetores magnéticos correspondentes e se pareiam magneticamente dando origem a um momento angular orbital total. Esse pareamento pode ocorrer através de dois esquemas: Russel-Saunders (L-S) e j-j.[45]

No primeiro esquema (L-S), o momento angular total (J) é resultante do pareamento entre momento angular de spin resultante (S) e momento angular orbital resultante (L). O momento angular de spin resultante (S) é a soma dos momentos angulares de spins individuais (s_i), que tem valor de ± ½: $\sum s_i = S$. A multiplicidade de spin é dada por (2S+1). O momento angular orbital resultante é a soma dos momentos angulares orbitais individuais (l_i) que tem valor de 0, 1, 2, 3, 4,..., em unidades de h/2π para orbitais s, p, d, f, g,..., respectivamente. $\sum l_i = L$. A resultante pode ser 0, 1, 2, 3, 4,..., referindo-se, respectivamente, S, P, D, F, G, em unidades de h/2π. A multiplicidade de orbital é dada por (2L+1).

Os possíveis valores do número quântico J, em unidade de h/2π são dados por:

$$J_i = (L+S), (L+S-1), (L+S-2), (L+S-3), \ldots \left|L-S\right| \qquad (12)$$

Dessa forma, para $L = 2$ e $S = 1$, por exemplo, os estados J possíveis são 3, 2 e 1 (em unidades de h/2π).

No segundo esquema, pareamento j-j ou spin-órbita, há pareamento dos momentos angulares de spins individuais (si) com angular orbital, dando o resultante momento angular individual.

3.3.2.1. REGRAS DO PAREAMENTO L-S, DEGENERAÇÃO E MICROESTADOS

As regras que governam a simbologia dos termos no estado fundamental, pelo esquema de pareamento L-S, são dadas por:

a) Maximização da multiplicidade de spin: os elétrons ocupam orbitais degenerados de modo a manter spins paralelos;

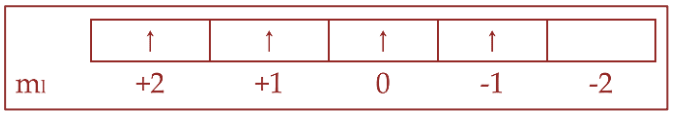
b) Maximização do momento angular orbital: os orbitais são preenchidos com os maiores valores positivos m primeiramente;

c) Se a subcamada está preenchida menos da metade, então $J = L\text{-}S$, se está mais da metade preenchida, então $J = L+S$.

O símbolo do termo é dado por $^{2S+1}L_j$, onde o termo sobrescrito a esquerda corresponde à multiplicidade do spin e o termo subscrito a direita é dado por J.[45]

O exemplo a seguir demonstra a aplicação das regras:

Para configuração d^4 :



L = +2+1+0-1 = 2, ou seja: D;

S = (+½) + (+½) +(+½) + (+½) = 2;

$2S+1 = 5$; e $J = L - S = 0$.

Símbolo do termo: $^{2S+1}L_j = {}^5D_0$

A multiplicidade do spin indica o número de orientações no campo externo. A multiplicidade de spin igual a três indica três orientações do campo magnético: paralelo, perpendicular e oposto. Da mesma forma, há semelhante orientação do momento angular em um campo externo. A Tabela 4 mostra os símbolos dos termos de espectroscopia para preenchimento eletrônico dos orbitais d.[45]

A degeneração total é dada pela multiplicidade de spin M_S, = (2S+1) vezes a degeneração dos orbitais M_L = (2L+1). Para um dado estado, por exemplo, ^3F, a degeneração é dada por (2x1+1) x (2x3+1) = 21 dobras. Cada dobra de degeneração representa um microestado.

Tabela 4. Símbolo do Termo.

dn	Termo		dn	Termo
d^0	$^1S_0$		d^6	$^5D_4$
d^1	$^2D_{3/2}$		d^8	$^3F_4$
d^2	$^3F_2$		d^9	$^2D_{5/2}$
d^4	$^5D_0$		d^{10}	$^1S_0$
d^5	$^6S_{5/2}$			

Fonte: Reddy SL (2012).[45]

Com os orbitais tendo diferentes valores de m_l, os elétrons podem preencher os orbitais em diferentes arranjos, de maneira individual ou pareada. Dessa forma, cada configuração eletrônica terá um número fixo de microestados dado pela equação 13, onde n é o dobro do número de orbitais e r é o número de elétrons A Tabela 5 mostra os 15 microestados para a configuração p^2, onde cada coluna vertical é um microestado.

$$N = \frac{n!}{r!(n-r)!} \qquad (13)$$

Tabela 5. Arranjo dos 15 microestados para configuração p^2.

m_l -1		↑	↑		↓	↓		↓	↓			↑			↑↓
0	↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑	↑	↓		↑↓	
+1	↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓		↑↓		
m_L	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	+1	-1	+2	0	

Fonte: Reddy SL (2012).[45]

De maneira semelhante, para uma configuração d^2, irá haver 45 microestados. A Tabela 6 mostra os números de microestados para todas as configurações d^n.

Tabela 6. Número de microestados para as diferentes configurações d^n.

Configuração d^n	d^1,d^9	d^2,d^8	d^3,d^7	d^4, d^6	d^5	d^{10}
Nº de microestados	10	45	120	210	252	1

Fonte: Reddy SL (2012).[45]

Dessa forma, os termos originados da configuração d^n para íons 3d são mostrados na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7. Termos originados da configuração d^n para íons 3d (n = 1 a 10).

	Íon	Símbolo do Termo
d^1	Ti^{+3}, V^{+4}	
d^9	Cu^{+2}	^2D
d^2	Ti^{+2}, V^{+3}, Cr^{+4}	
d^8	Ni^{+2}	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3	Cr^{+3}, V^{+2}, Mn^{+4}	
d^7	Ni^{+3}, Co^{+2}	$^4F, ^4P, ^2(H, G, F, D, D, P)$
d^4	Cr^{+2}, Mn^{+3}	
d^6	Fe^{+2}, Co^{+3}	$^5D, ^3(H, G, F, F, D, P, P), ^1(I, G, G, F, D, D, S, S)$
d^5	Mn^{+2}, Fe^{+3}	
d^{10}	Zn^{+2}	$^6S, ^4(G, F, D, P), ^2(I, H, G, G, F, F), ^2(D, D, D, P, S)$ ^6S

Fonte: Reddy SL (2012).[45]

3.3.3. REGRAS DE SELEÇÃO

A *regra de seleção de La Porte* diz que transições eletrônicas entre orbitais do mesmo subnível são proibidos. Dessa forma transições como são $^1S \rightarrow {}^2P$ e $^1D \rightarrow {}^2P$ são permitidas e o momento angular orbital total é $\Delta L = \pm 1$. A transição deve envolver uma alteração de uma unidade do momento angular. Transições como $^3D \rightarrow {}^3S$ são proibidas já que $\Delta L = -2$. Transições par-a-ímpar, ou vice-versa, são permitidas, mas não par-a-par ou par-a-ímpar. O subnível p é ímpar no estado fundamental e excitado e o subnível d, par para ambos estados.[45]

A *regra de seleção de spin* diz que transições entre estados diferentes de multiplicidade de spin são proibidas e o momento angular de spin é $\Delta S = 0$. Dessa forma, transições como $^2S \rightarrow {}^2P$ e $^3D \rightarrow {}^3P$ são permitidas, mas transição como $^1S \rightarrow {}^3P$ é proibida. O momento angular total J é $\Delta J = 0$ ou ± 1. Dessa forma, transições como $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ e $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ são permitidas, mas $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$ proibidas, já que $\Delta J = 2$. Não há regra de seleção governando a mudança no valor do número quântico principal n. Dessa forma, no hidrogênio, as transições 1s → 2p, 1s → 3p, 1s → 4p são todas permitidas.

3.3.3.1. MECANISMOS DE RUPTURA DAS REGRAS DE SELEÇÃO

Para ocorrência de transição eletrônica, ΔS = 0 e ΔL = ± 1, na ausência de acoplamento spin-órbita. Entretanto, há pareamento dos orbitais e spin e, mesmo quando fracamente pareados ou acoplados, cada spin combina com outro nos estados fundamentais e excitados e o pareamento fornece pequena diferença de energia entres os estados degenerados. O parâmetro de pareamento spin-orbital de um elétron individual ζ, corresponde à força de interação entre momentos angular orbital e spin de um elétron individual para uma determinada configuração. O parâmetro λ, é a propriedade do termo, dada por:

$$\lambda = {}^{\pm\zeta}/_{2S} \qquad (14)$$

Assumindo valores positivos, quando menos da metade da camada está preenchida e, valores negativos, quando mais da metade está preenchida (Tabela 8).

Tabela 8. Valores de λ *e* ζ para série 3d.

Íon	Ti(II)	V(II)	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)
ζ (cm⁻¹)	121	167	230	347	410	533	649
λ (cm⁻¹)	60	56	57	0	-102	-177	-325

Nota: ζ : parâmetro de pareamento spin-orbital do elétron individual. λ: propriedade do Termo.
Fonte: Reddy SL (2012).[45]

Se o centro de simetria for removido, as funções de onda 3d (par) e 4p (ímpar) podem ser misturadas. A perda do centro de simetria ocorre através de dois processos:

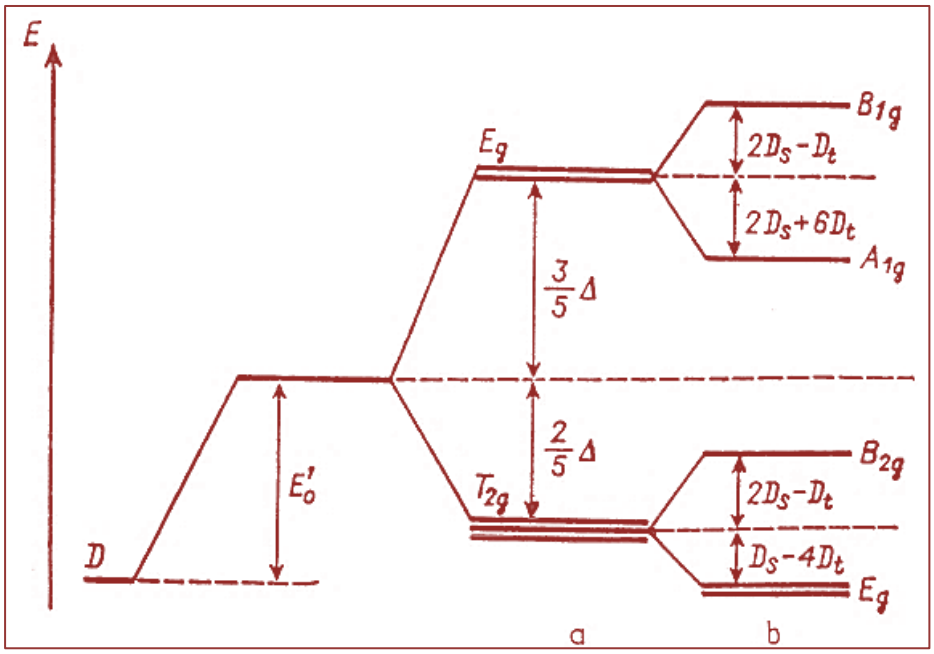
(i) O íon metálico central é colocado em um campo distorcido (campo tetraédrico, distorção tetragonal, etc.).

(ii) Vibrações dos ligantes da vizinhança criando campo distorcido por um tempo suficiente longo comparado ao tempo para ocorrência de transição eletrônica

3.3.4. DIVISÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA E SIMBOLOGIA

Os símbolos *A* (ou a) e *B* (ou b) indicam funções de onda individualmente degeneradas. Da mesma forma, *E* (ou e) indica degeneração dupla e *T* (ou t) tripla. Símbolos minúsculos, a_{1g}, a_{2g}, e_g, etc., são usados para indicar funções de onda do elétron (orbitais) e maiúsculos para descrever níveis de energia. Por exemplo, $^2T_{2g}$ corresponde ao nível de energia que é triplamente degenerado (*T*) com relação ao estado de orbital e duplamente degenerado com relação ao estado de spin. Símbolos maiúsculos também são usados sem nenhuma multiplicidade de spin referindo-se então a simetria (ex. simetria A_{1g}). O subscrito *g* (*gerade*) indica par e *u* (*ungerade*) ímpar.[45] Sob a influência do campo cristalino, orbitais *d* dividem-se em duas configurações: orbitais t_{2g} e e_g com simetria T_{2g} e E_g, respectivamente (Figura 18).[46]

Figura 18. Divisão dos níveis de energia dos estados d (termos D) em (a) campo octaédrico regular e (b) campo distorcido tetragonal.



Fonte: Bersuker IB (2010).[46]

Os estados de energia divididos, correspondentes ao termo d^n, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Divisão dos estados de energia correspondentes aos termos d^n.

Energia	Subestados
S	A_1
P	T_1
D	$E + T_2$
F	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E + T_1 + T_1 + T_2$
I	$A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2 + T_2$

Fonte: Reddy SL (2012).[45]

O espectro d-d está relacionado com a configuração d^n e, consequentemente, aos subníveis do campo cristalino como mostra a Tabela 10.

Tabela 10. Componentes de campo cristalino dos estados fundamental e excitado para d^n.

Configuração	Estado fundamental íon livre	Subestados do campo cristalino	Estados excitados importantes	Estado do campo cristalino
d^1, d^9	^2D	$^2T_{2g}$, ^2E_g		
d^2, d^8	^3F	$^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$	^3P	$^3T_{1g}$
d^3, d^7	^4F	$^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^34_{2g}$	^4P	$^4T_{1g}$
d^4, d^6	^5D	$^5T_{2g}$, ^5E_g		
d^5	^6S	$^6A_{1g}$		

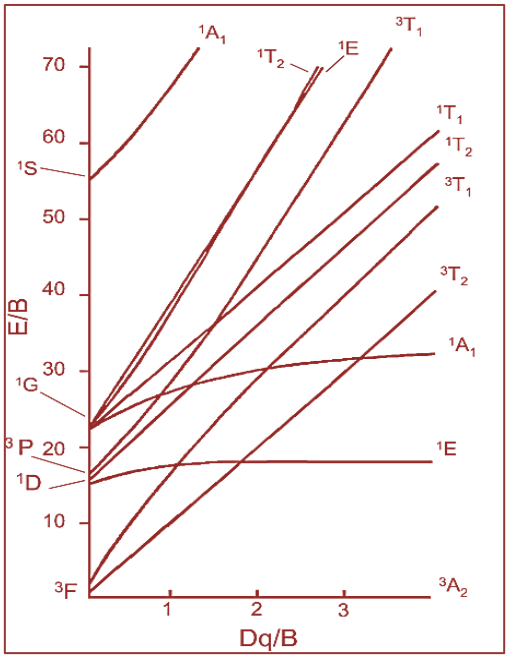
Fonte: Reddy SL (2012).[45]

3.3.5. PARÂMETROS DE REPULSÃO INTER-ELETRÔNICOS

Os parâmetros Condon-Shortley, (F_0, F_2 e F_4) e Racah, (A, B e C) expressam as repulsões inter-eletrônicas dentro de uma configuração e variam de acordo com a natureza do íon. O parâmetro A corresponde à repulsão inter-eletrônica média total e, em considerações de transição óptica, não é levado em conta. O parâmetro B e C correspondem às repulsões inter-eletrônica dos elétrons d individuais. A redução no parâmetro B indica formação parcial de ligação covalente. A razão β entre o parâmetro B^1 do cristal e o parâmetro B do íon livre é a medida de covalência.

Os diagramas de Tanabe-Sugano, ou diagramas T-S, (Figura 19) são utilizados para relacionar e interpretar quantitativamente espectros de absorção eletrônica de íons de todos os tipos, de d^2 a d^8, e facilitar a obtenção dos níveis de energia de estados excitados em termos de Dq, B e C.[47] O eixo x é expresso em termos do parâmetro Dq, ou Δ, dividido pelo parâmetro Racah B. O eixo y em termos de energia E dividido por B. Cada linha corresponde a determinado nível ou estado eletrônico.

Figura 19. Diagrama de energia Tanabe-Sugano para íon d^8 em campo octaédrico.



Fonte: Reddy SL (2012).[45]

3.3.6. ESTADO ELETRÔNICO DOS COMPOSTOS DE NÍQUEL

O níquel possui a configuração eletrônica $3d^8$ e, portanto, dois elétrons desemparelhados. Conforme citado anteriormente, cada elétron girando ao redor de um núcleo gera um momento orbital l e ocorre interação entre os momentos individuais l_1 e l_2 dos elétrons 1 e 2. A somatória vetorial desses momentos individuais é o momento resultante. Além disso, também há uma resultante de momento de spin dada pela interação dos momentos spins individuais de cada elétron.[45]

A distribuição eletrônica do íon Ni (II) (d^8) é $t_{2g}^6 e_g^2$, dando origem aos termos de Russel-Saunders ^3F, ^3P, ^1D. (ver Figura 94 – Anexo 8.2) O termo ^3F corresponde ao estado fundamental. Sob a ação de um cristal cúbico, os termos alteram-se da seguinte forma:

$$^3F \rightarrow {}^3T_{1g}(F) + {}^3T_{2g}(F) + {}^3A_{2g}(F)$$

$$^3F \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

$$^1D \rightarrow {}^3T_{2g}(D) + {}^1E_g(D)$$

$$^1G \rightarrow {}^1T_{1g}(G) + {}^1T_{2g}(G) + {}^1E_g(G) + {}^1A_{1g}(G)$$

$$^1S \rightarrow {}^1A_{1g}(S)$$

O termo $^3A_{2g}(F)$ é o estado fundamental do campo cristalino. Três transições de spins são permitidas: $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (ver Figura 94 – Anexo 8.2) e suas equações são dadas por:

$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) = 15Dq + 7{,}5B + 6B(1+\mu)^{1/2} = \upsilon_1 \qquad (15)$$

$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F) = 15Dq + 7{,}5B - 6B(1+\mu)^{1/2} = \upsilon_2 \qquad (16)$$

$$^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) = 10Dq = \upsilon_3 \qquad (17)$$

Os parâmetros Dq e *B* são de magnitude similar e μ = 0,01. As bandas permitidas por spin são calculadas usando as equações acima e as bandas proibidas por spin são determinadas usando os diagramas Tanabe-Sugano (T-S).

A Tabela 11 mostra os valores calculados dos parâmetros de campo cristalino para compostos à base de níquel.

Tabela 11. Valores calculados dos parâmetros de campo cristalino.

	ν_3/ν_2	Dq/B	ν_3/B	B/cm^{-1}
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$	1,84	0,85	26,25	967
$[Ni(dmso)_6]^{2+}$	1,85	0,85	26,25	915
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	1,60	1,35	34,15	820
$[Ni(en)_3]^{2+}$	1,59	1,40	35,00	832

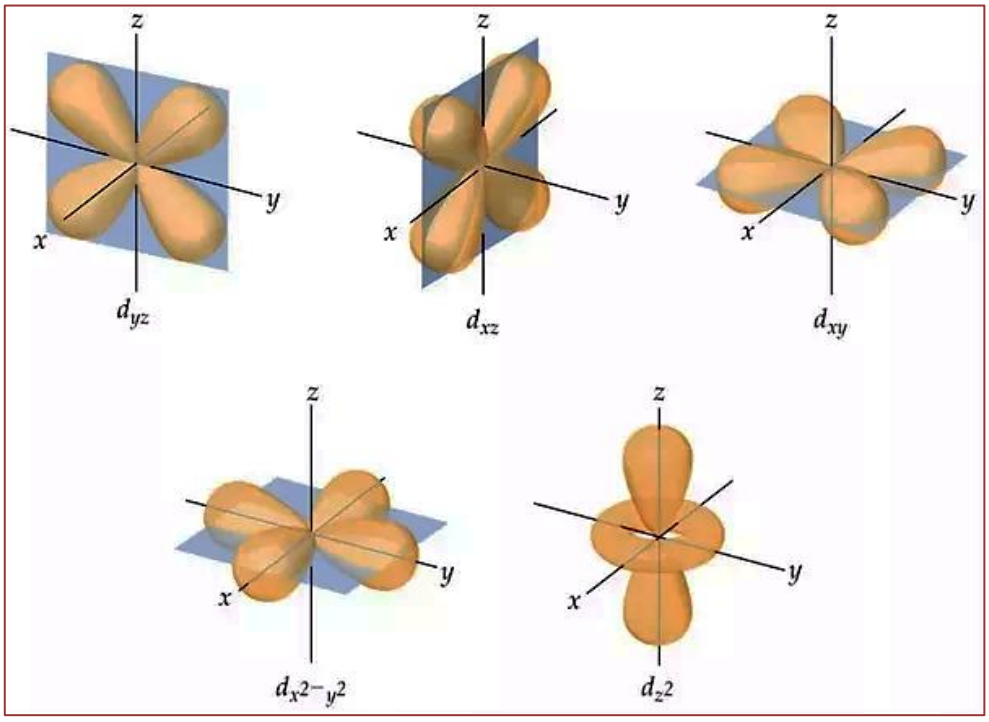
Fonte: Gushikem Y (2005).[48]

3.4. ABSORÇÃO E COR EM CERÂMICAS

Para que ocorra absorção na faixa do visível é necessário que haja transição na estrutura eletrônica com o respectivo nível de energia. Somente quando há adição de determinados elementos de transição que criam novos níveis energéticos, a absorção de luz pode ocorrer na faixa do espectro visível.(4) Para compreensão do efeito do meio sobre a cor do material é necessário fazer uso da teoria de campo-ligante e campo-cristalino e sua abordagem baseada em considerações sobre orbitais moleculares, incluindo fatores como ligação covalente e distorções devido às cargas nas redondezas. A teoria considera como ligante qualquer íon ou molécula que esteja adjacente a um íon metálico e possa ser considerado ligado a ele. Os ligantes mais comuns são íons negativos como O^- e Cl^- ou moléculas polares neutras como NH_3, H_2O e CO.

Em um meio de campo livre (íon livre), os cinco orbitais (Figura 20) - que representam a distribuição no espaço da densidade de cargas para os elétrons da subcamada *d* - estão em estado degenerado, ou seja, possuem a mesma energia; entretanto, na presença de um campo cristalino, em um cristal ou cerâmica, os orbitais passam a não ter mais a mesma energia e são divididos em grupos.(4)

Figura 20. Os cinco orbitais d: dyz, dxz, dxy, dx^2-y^2 e dz^2.

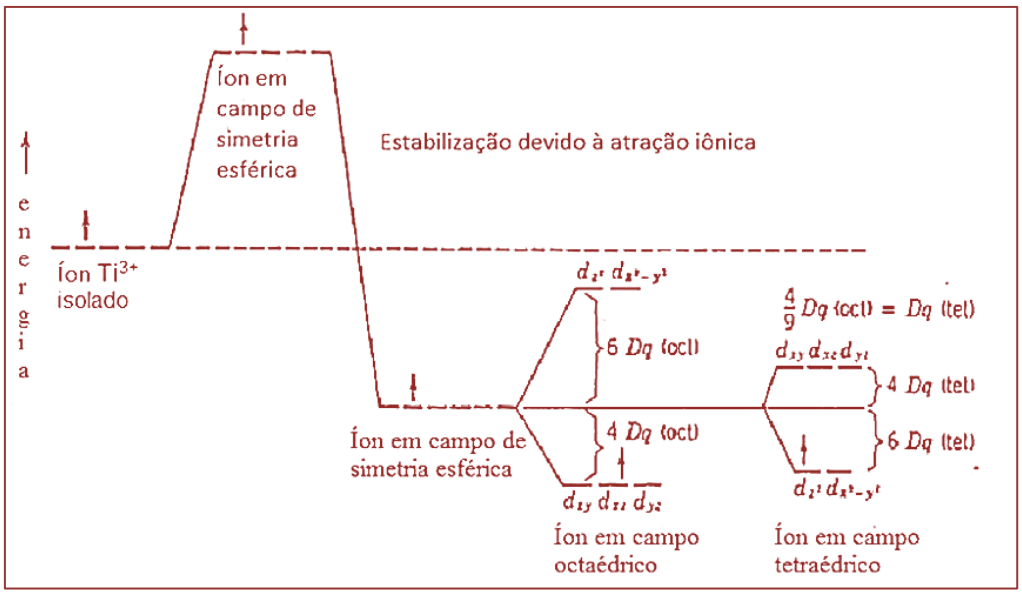


Fonte: Kingery WD (1976).(4)

Um exemplo do mecanismo pode ser visualizado através do íon Ti^{+3}, que possui apenas um elétron na subcamada *d* e é coordenado por seis íons negativos arranjados nos vértices de um octaedro. O íon, dessa forma, está coordenado por um campo octaedro e a presença deste campo aumenta a energia dos dois orbitais, que estão ao longo do eixo d_{z^2} e d_{x2-y2}, devido à repulsão dos ânions ao redor. A energia eletrônica dos outros três orbitais, d_{XY}, d_{YZ} e d_{XZ}, que não estão no eixo, é aumentada apenas em uma pequena quantidade.

Dessa forma, os níveis *d* sofrem divisão, refletindo a tendência dos elétrons de evitarem regiões nas quais o campo do ligante é maior. Em contrapartida, se o íon Ti^{3+} é coordenado por quatro íons negativos arranjados em um tetraedro (campo tetraédrico), a energia eletrônica nos orbitais d_{z^2} e d_{x2-y2} é menor que nos orbitais, d_{XY}, d_{YZ} e d_{XZ} e a magnitude da divisão dos níveis é menor do que do campo octaédrico. Essas divisões de níveis são ilustradas esquematicamente na Figura 21.(4)

Figura 21. Energia de campo cristalino para íon de elemento de transição Ti^{+3} em campo octaédrico e tetraédrico.



Fonte: Kingery, W D (1967).(4)

A diferença total de energia entre o nível maior e menor é denotada por 10 Dq e corresponde a uma faixa de energia de 1 a 2 eV para orbitais *d*. Esta transição entre níveis maiores e menores geralmente ocorre com absorção de luz na faixa do visível e infravermelho. Quando se trata de íons de metais de transição com mais de um elétron *d*, dois fatores competem na distribuição de elétrons entre os orbitais: a tendência ao número máximo de spins paralelos e a preferência por orbitais de menor energia no campo ligante. Pode haver conflito para íons tendo de 4 a 7 elétrons em um campo octaedro e, neste caso, prevalece o estado tendo o número máximo de spins paralelos quando a divisão 10 Dq é pequena em relação à interação dos spins paralelos.(4)

04 Materiais e métodos

Para alcançar os objetivos propostos na seção 2, o estudo da síntese e caracterização de cerâmicas de $[(KNbO_3)_{1-x}(BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta})_x]$, através da reação em estado sólido, foi dividido sistematicamente em três etapas, avaliando os efeitos de: **(1)** diferentes teores de dopantes Ba^{+2} / Ni^{+2} e temperaturas de sinterizações, **(2)** diferentes tempos de patamar de sinterização (dwell time) e **(3)** diferentes fases cristalinas do precursor Nb_2O_5 (monoclínico e ortorrômbico), sobre as estruturas, microestruturas, propriedades dielétricas, ópticas e fotovoltaicas do material.

4.1. EFEITO DO TEOR DE DOPANTES BA^{+2}/NI^{+2} E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Para estudar os efeitos do teor de dopantes Ni^{+2} e Ba^{+2} e da temperatura de sinterização sobre as propriedades físicas das cerâmicas produzidas, a solução sólida $(KNbO_3)_{1-x}(BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta})_x$ foi sintetizada através do método tradicional de mistura de óxidos e carbonatos, partindo dos pós precursores: carbonato de potássio K_2CO_3 (≥ 99,0%, Sigma-Aldrich), carbonato de bário $BaCO_3$ (P.A., Sigma-Aldrich), óxido de níquel NiO (99,9%, Sigma-Aldrich) e óxido de nióbio Nb_2O_5 ortorrômbico (99,9%, Sigma-Aldrich). Os pós foram pesados na relação estequiométrica molar necessária para formação de três distintas composições, x = 0,1; 0,2 e 0,3. Os percursores foram homogeneizados em moinho de bolas durante 3 horas, com velocidade de rotação de 275 rpm, utilizando álcool etílico como meio líquido. As misturas foram secas em estufa durante 24 horas e desagregadas em peneira de 80 mesh (com abertura entre malhas de 177 micrometros). Amostras das misturas secas foram calcinadas, previamente, em três diferentes temperaturas: 850, 900 e 950 °C, em forno convencional, com taxa de 5 °C/min e tempo de permanência de 120 minutos. A temperatura de calcinação ótima foi determinada com base na análise do espectro de difração de raios X. As pastilhas cilíndricas foram obtidas através de prensagem isostática a frio, com pressão de compactação de 250 MPa. Para estudo do efeito da temperatura de sinterização, as pastilhas foram sinterizadas em forno convencional, em temperaturas dentro da faixa de 1125 a 1165 °C, variando de acordo com cada composição, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. e tempo de patamar de 120 minutos.

4.2. EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

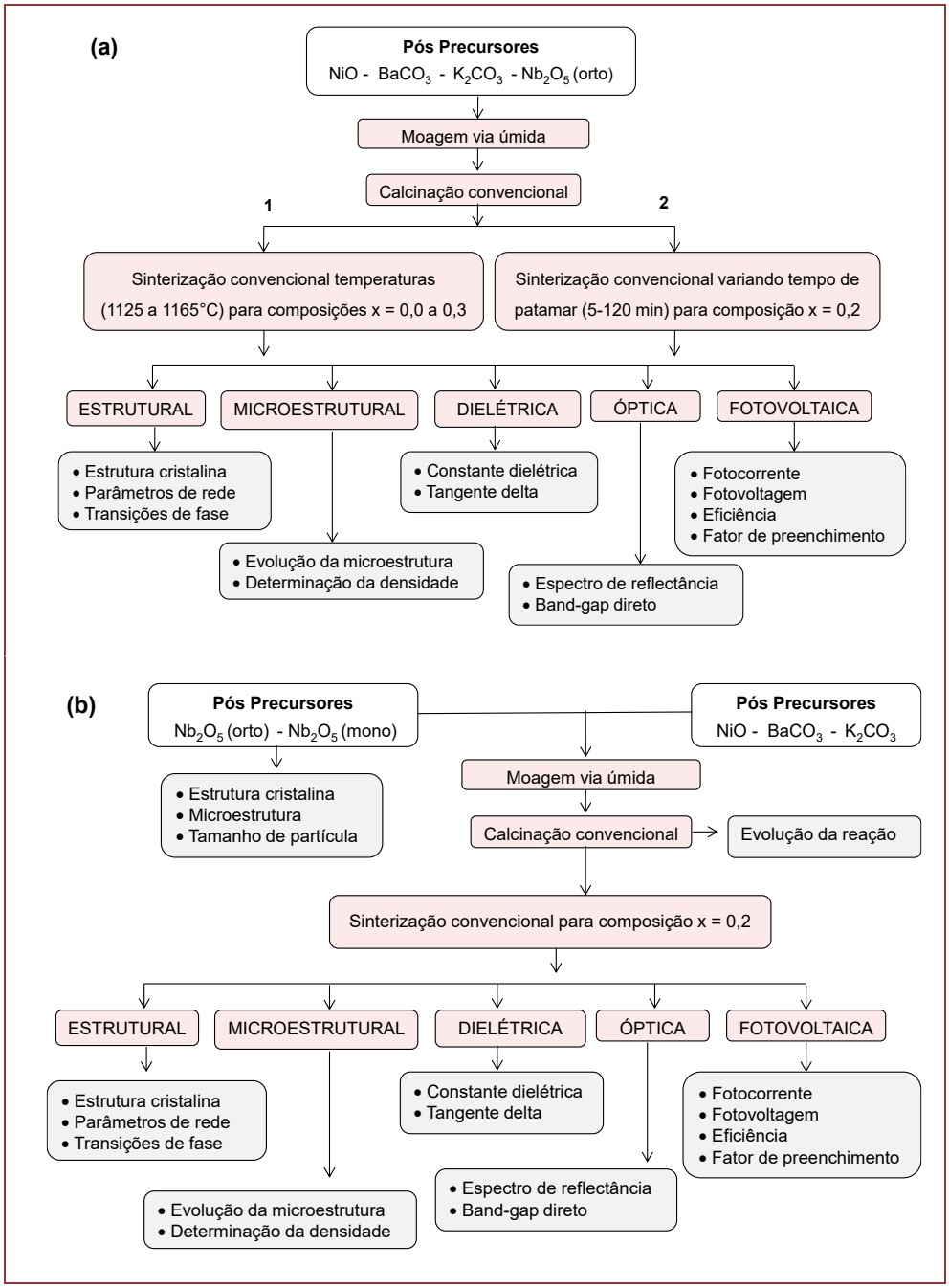
Para estudo do efeito do tempo de permanência na temperatura de sinterização, foi selecionada a composição de teor intermediário x = 0,2 (com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico) e as pastilhas foram sinterizadas na temperatura de 1145 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. e tempos de permanência na sinterização de cinco (05), trinta (30), sessenta (60) e cento e vinte (120) minutos. As densidades absolutas das pastilhas foram obtidas através dos métodos geométricos e de Arquimedes e as densidades relativas a partir da razão entre a densidade absoluta e a densidade teórica calculada.

4.3. EFEITO DA FASE CRISTALINA DO PRECURSOR NB_2O_5

Para realizar o estudo da influência da estrutura cristalina do precursor Nb_2O_5 sobre as propriedades físicas das cerâmicas produzidas, foram preparados dois diferentes pós da composição intermediária x = 0,2 da solução sólida $(KNbO_3)_{1-x}(BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_3)_x$ partindo dos mesmos pós precursores utilizados e dois tipos de Nb_2O_5. O primeiro Nb_2O_5 com padrão de DRX indexado como célula unitária ortorrômbica, descrito em 4.1, e o segundo Nb_2O_5 (99,9%, CBMM) com padrão de DRX indexado como célula unitária monoclínica. Os pós foram secos em forno convencional (250 °C, 5 °C/min., 120 min.). O cálculo estequiométrico e a pesagem dos precursores foram realizados na relação estequiométrica exata para formar o composto $(K_{0,8}Ba_{0,2})(Nb_{0,9}Ni_{0,1})O_{2,95}$, partindo dos diferentes Nb_2O_5. As misturas foram homogeneizadas em moinho de bolas utilizando álcool etílico como meio, durante 3 horas e com velocidade de agitação de 275 rpm, secas em estufa e desagregadas em peneira 325 mesh (abertura de 44 μm). O estudo de calcinação foi realizado através do tratamento térmico dos pós em diferentes temperaturas (de 600 °C a 1000 °C), nas condições de tempo e taxa de 3,5 horas e 5 °C/min., respectivamente. Para síntese das pastilhas, os pós foram compactados uniaxialmente em amostras cilíndricas, prensadas isostaticamente a frio com pressão de compactação de 250 MPa. As pastilhas foram sinterizadas em temperaturas dentro da faixa de 1125 °C a 1145 °C para composição com Nb_2O_5 ortorrômbico e 1125 °C a 1165 °C para composição com Nb_2O_5 monoclínico, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. e tempo de patamar de 120 minutos. As densidades absolutas das pastilhas foram obtidas através dos métodos: geométrico e Arquimedes e as densidades relativas a partir da razão entre a densidade absoluta e a densidade teórica calculada.

As etapas experimentais dos estudos da influência da temperatura de sinterização e do tempo de sinterização estão esquematizadas no fluxograma da Figura 22 (a) e da influência de precursores na figura 22 (b) abaixo:

Figura 22 (a). Etapas do estudo do efeito do teor de dopantes, das condições de sinterização e (b) da fase de precursores Nb_2O_5.



4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nas três etapas foram utilizadas técnicas de caracterização com relação à estrutura, microestrutura, propriedades dielétricas, ópticas e fotovoltaicas do material sintetizado. As técnicas de caracterização e equipamentos utilizados são descritos em detalhes nas subseções seguintes:

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para caracterização estrutural, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman. Os padrões de difração de raios X foram obtidos através de difratômetro de raios X (Rigaku Ultima IV), com fonte de radiação Cu Kα, gerada a 40 kV e 30 mA e filtro de níquel. A medida foi realizada através do método do pó, na faixa de ângulo de difração (2θ) de 20° à 80° com passo de varredura 0,01° e taxa de varredura de 10 graus por segundo. Foi utilizado detector de alta taxa de contagem e baixo ruído (D/TEX Ultra - Rigaku).

A difratometria de raios X dos pós calcinados, no estudo do teor de dopantes, foi utilizada para avaliar a temperatura adequada de calcinação do composto cerâmico. No estudo de precursores, a difratometria dos pós calcinados foi utilizada para acompanhar a evolução das reações dos precursores e formação da fase perovskita, ao longo das diferentes temperaturas de calcinação. Para cerâmicas sinterizadas, a técnica foi utilizada para determinar o tipo de estrutura, a simetria cristalina e o grupo espacial. As porcentagens de fases, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram calculados a partir dos difratogramas obtidos experimentalmente. Em ambos os casos, pós calcinados e cerâmicas sinterizadas, a técnica permitiu determinar a ocorrência de fases secundárias ou precursores não reagidos. Os padrões foram comparados com os espectros de difração dos $K_{0.8}Ba_{0.2}NbO_3$ - ICSD 150788 e $K_{0.7}Ba_{0.1}NbO_3$ - ICSD 150789, pois durante o estudo, não havia nas bases de estruturas cristalinas, padrões de difração do niobato de potássio dopado com bário e níquel $(K_{1-x}Ba_x)(Nb_{1-x/2}Ni_{x/2})O_{3-\delta}$. Este procedimento também é adotado pela literatura científica,[6,7] já que o niobato de potássio e bário é o composto que mais assemelha estruturalmente ao composto cerâmico estudado. Os espectros de difração utilizados foram àqueles gerados através dos trabalhos de síntese e caracterização do $K_{1-x}Ba_xNbO_3$ (x = 0,0 - 0,4) por Kopnin e colaboradores e encontrados na base de estruturas cristalinas ICSD -Inorganic Crystal Structure Database - FIZ Karlsruhe através do acesso à BDEC - Bases de Estruturas Cristalinas da CAPES.[49–51] Para identificação das fases secundárias presentes, os padrões foram comparados com os espectros de difração dos $K_4Nb_6O_{17}$ - ICSD 35030, $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ - ICSD 409464 e NiO - ICSD 9866 da mesma base de estrutura cristalina. Para quantificação das fases primária (perovskita) e secundária (NiO) da cerâmica sinterizada, através da fração em volume, utilizou-se a equação (18).[52]

$$(\%)fase\ perovskita = \{I_{perovskita(\ hkl)} \times 100/(I_{perovskita(hkl)} + I_{fase\ secundária(hkl)})\} \quad (18)$$

Onde: $I_{perovskita(hkl)}$ é o pico de maior intensidade da fase primária perovskita em um determinado plano de difração (hkl) e $I_{fase\ secundária(hkl)}$ é o pico de maior intensidade da fase secundária em um determinado plano de reflexão (hkl) do espectro de difração de raios X obtido experimentalmente.

Para investigar a natureza das transições de fase do KBNNO das três composições (0,1; 0,2 e 0,3), na temperatura de densidade ótima, foi utilizada a técnica de expansão térmica através da dilatometria. As medidas foram realizadas em dilatômetro NETZSCH 402, com taxa de aquecimento de 5 K/min. e força constante aplicada de 25 mN em atmosfera de He.

Complementarmente às técnicas de difratometria de raios X e dilatometria, foi realizada a espectroscopia por espalhamento Raman das três composições sinterizadas nas temperaturas de máxima densificação. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente com espectrômetro micro-Raman Horiba. A medida também foi realizada para

as amostras de composição x = 0,2, em temperatura ambiente, sinterizadas em diferentes tempos de sinterização e partindo de precursores Nb_2O_5 diferentes.

4.4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada no estudo do efeito do teor de dopantes Ni^{2+} e das condições de sinterização, para acompanhar a evolução da microestrutura para diferentes teores da composição e temperatura de sinterização. As imagens de MEV foram geradas a partir de análise da superfície das pastilhas sinterizadas. Para a preparação das amostras, com o objetivo de revelar contornos de grão, foi realizado tratamento térmico em temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização, com taxa de 10 °C/min. e tempo de permanência de 5 (cinco) minutos. As pastilhas foram recobertas com ouro através de método de deposição por impacto de íons (*sputtering)* em equipamento Quorun Q150R ES, com tempo de deposição de 30 segundos. As imagens foram geradas através de microscópio eletrônico de varredura FEI - Inspect S50.

No estudo dos pós precursores, a técnica foi utilizada para análise da morfologia das partículas do óxido de nióbio. O pó precursor foi disperso em álcool isopropílico com auxílio de sonda ultrassom (Ultracleaner 800A) e depositado em porta amostras para MEV através de auxílio de pipeta. Os pós foram recobertos com camada de ouro nas condições anteriormente citadas. Também foram feitas análises de microscopia eletrônica das superfícies das pastilhas, sinterizadas a partir de diferentes precursores.

4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Nos três estudos, a caracterização dielétrica foi realizada através da obtenção da constante dielétrica em função da frequência (1, 10, 100 kHz e 1 MHz) e da temperatura (15 a 400 K com taxa de aquecimento de 2 K/min). Para coleta dos dados dielétricos, as pastilhas foram recobertas com tinta prata, tratadas termicamente a 600 °C e as medidas foram realizadas em um impedancímetro Agilent HP 419. Através da medida, foi possível determinar se houve transição de fase ao longo das diferentes composições, assim como para diferentes temperaturas de sinterização para uma mesma composição. Também foi possível comparar se ocorreu diferença na propriedade dielétrica entre o KBNNO sintetizado a partir do óxido de nióbio ortorrômbico e monoclínico.

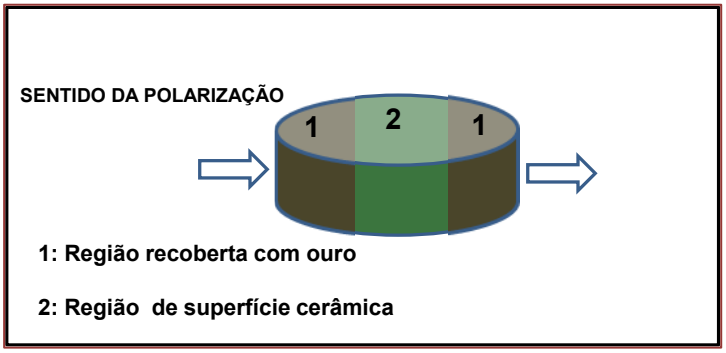
4.4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

A caracterização das propriedades ópticas foi realizada através da técnica de espectrofotometria UV/Vis/NIR. Os espectros de reflectância difusa nas faixas de comprimentos de luz ultravioleta (220 – 380 nm), visível (380 – 700 nm) e infravermelho próximo (700 – 1400 nm) foram obtidos através de espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, equipado com esfera integradora. As medidas foram realizadas nas superfícies cerâmicas polidas, a temperatura ambiente, na faixa de comprimentos de ondas de 220 a 1400 nm. O espaçamento entre bandas foi obtido pela curva de Tauc, gerada a partir da conversão do espectro de reflectância difusa, utilizando a função Kubelka-Munk, conforme descrito na subseção 8.1.3.

4.4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS

As medidas fotovoltaicas foram realizadas em pastilhas cerâmicas previamente polidas. Para colocação dos eletrodos de contato, as extremidades laterais da superfície foram recobertas com camada de ouro através de deposição por *sputtering*. A região central da superfície não foi recoberta, permitindo assim a incidência de luz diretamente em área superficial da cerâmica. Para orientação dos eixos polares ferroelétricos em uma mesma direção - permitindo a separação dos portadores de carga fotogerados - as pastilhas foram polarizadas em sentido paralelo à superfície da camada de ouro, como mostra a Figura 23.

Figura 23. Representação esquemática da polarização da cerâmica.



O campo elétrico de polarização foi fixado em 1,5 kV/mm e a voltagem aplicada variou entre 3,0 kV a 4,2 kV, de acordo com a distância entre eletrodos de cada cerâmica (entre 1,9 mm a 2,3 mm). As medidas de corrente de saída em curto circuito (fotocorrente) e tensão de saída em circuito aberto (fotovoltagem) foram coletadas sob fonte de luz halógena de amplo espectro (AM1,5 – 1000 W/m^2) através de equipamento simulador solar Orbital e potenciostato Autolab com software de interface Nova 1.11, com taxa de tensão de 0,02 V/s. Visando minimizar o efeito do processo de relaxação (envelhecimento) dos domínios, após a remoção do campo elétrico,[53] padronizou-se o tempo de espera para realização da medida fotovoltaica de 1 hora, para cada amostra, após a etapa de polarização. Os parâmetros fotovoltaicos densidade de corrente em curto circuito ($J_{c.c.}$) e voltagem em circuito aberto ($V_{c.a.}$) foram obtidos a partir dos pontos onde a reta intercepta os eixos das ordenada (y) e abscissas (x), respectivamente. Os parâmetros fator de preenchimento (F.P.) e eficiência de conversão (η) foram calculados utilizando as equações (6) e (7), mostradas respectivamente na subseção 3.1.2 da revisão da literatura.

05 Resultados e discussões

Os resultados e discussões dos experimentos propostos na seção 4 (Materiais e Métodos) são expostos nas seções e subseções seguintes: os resultados dos estudos de diferentes teores de dopantes, tempos de patamar de sinterização e diferentes fases cristalinas do precursor Nb_2O_5 são apresentados, respectivamente, em 5.1, 5.2 e 5.3.

5.1. EFEITO DO TEOR DE DOPANTES BA^{+2}/NI^{+2} E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DENSIDADES

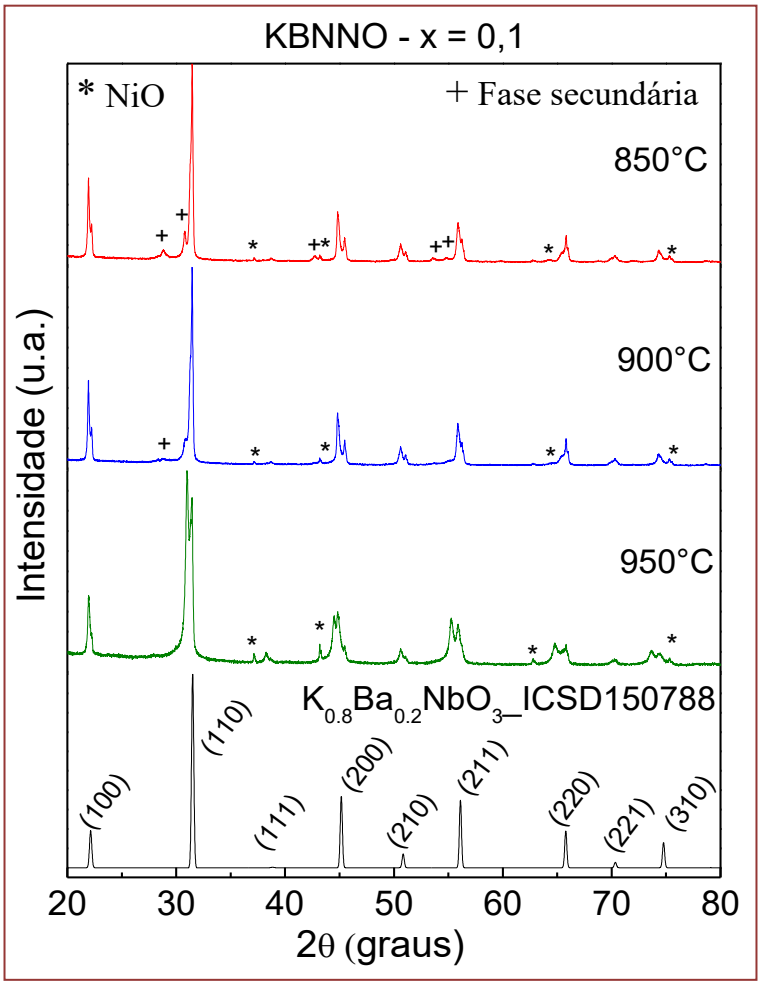
5.1.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS PÓS CALCINADOS

Os difratogramas dos pós-calcinados das três composições (Figuras 24 a 27) mostram espectros de difração da perovskita ABO_3 compatíveis com os dados ICSD150788 do $K_{1-x}Ba_xNbO_3$ cúbico. As ocorrências dos principais picos nos ângulos de reflexão aproximadamente a 22, 32, 45 e 56°, indicam que há formação do KBNNO com boa cristalização da fase perovskita nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C. Na subseção 5.3.2.1, no estudo comparativo com precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico, é detalhada a evolução e formação desses picos à medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

Os difratogramas das três composições apresentam perfis muito semelhantes, com picos de difração relacionados à presença de fase(s) secundária(s) em ângulos de difração 2θ em torno de 28, 30, 43, 53 e 54° e identificados nos gráficos através do símbolo '+'.

Os picos deslocam-se à direita, conforme aumenta a temperatura de calcinação em uma mesma composição, transformando-se junto aos picos da fase principal perovskita. A composição x = 0,3 apresenta picos mais pronunciados relacionados a estas fases secundárias, indicando maior n teor destas comparativamente às demais composições.

Figura 24. Padrões de difração de raios X dos pós calcinados para composição x = 0,1 nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.



A Figura 25 mostra as fases secundárias identificadas presentes no pó calcinado de composição x = 0,1 na temperatura de 850 °C. Há a presença de picos coincidentes com alguns picos das fases $K_4Nb_6O_{17}$ - ICSD 35030 e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, - ICSD 409464,[49,50] indicando presença destas fases secundárias, atuando como fases intermediárias na etapa de formação do KBNNO, a exemplo do que ocorre para o KNN.[54] Estudo com pares de difusão K_2CO_3 / Nb_2O_5 na síntese do $KNbO_3$ mostra a presença de pequenas quantidades de fases secundárias, detectadas através da difratometria de raios X, e atribuídas às fases $K_4Nb_6O_{17}$, $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$, e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$.[55] Estas fases surgem como produtos intermediários da reação do K_2CO_3 com Nb_2O_5; em seguida a reação prossegue pela difusão dos íons K^+ e O^{2-} através das camadas destas fases e da fase primária - também formada inicialmente e em pequena quantidade - os precursores são consumidos na reação com a fase secundária, formando maior quantidade da fase primária desejada e com tempo de reação determinado pela espécie difusiva mais lenta.[55]

Figura 25. Fases secundárias presentes no pó calcinado para composição x = 0,1 na temperatura de 850 °C: (a) $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ e (b) $K_4Nb_6O_{17}$.

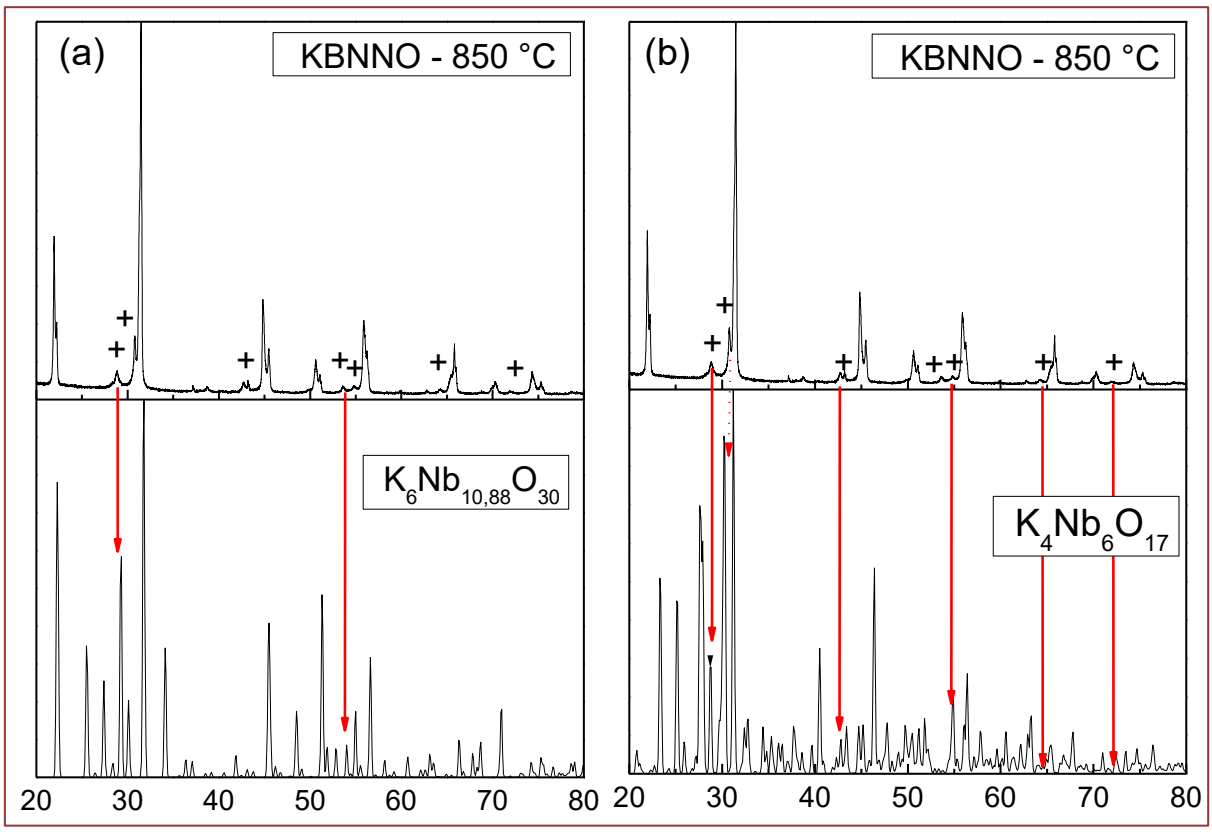
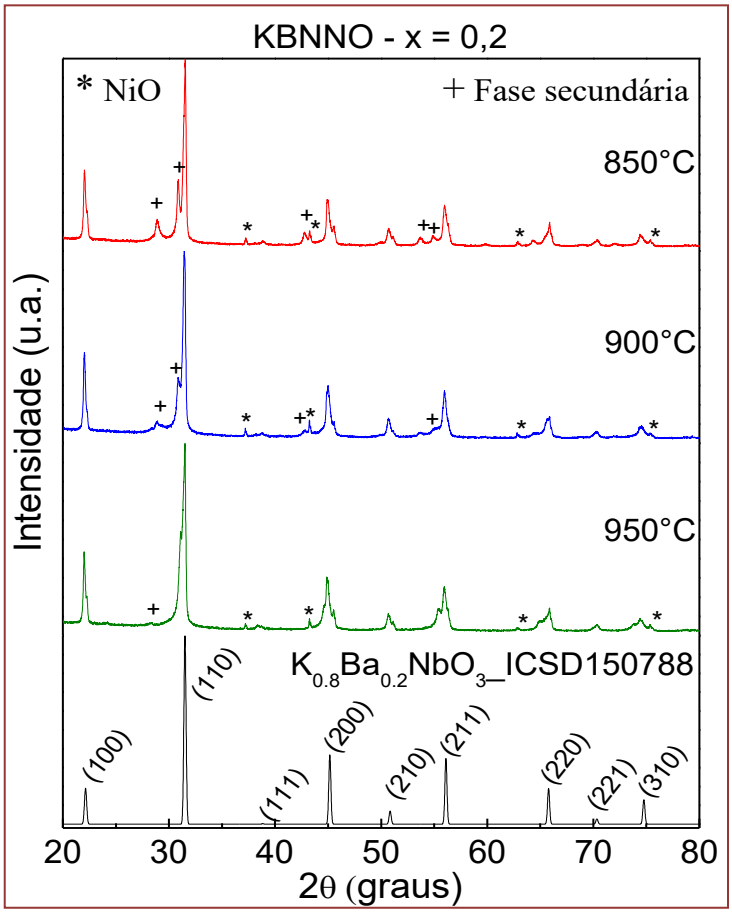
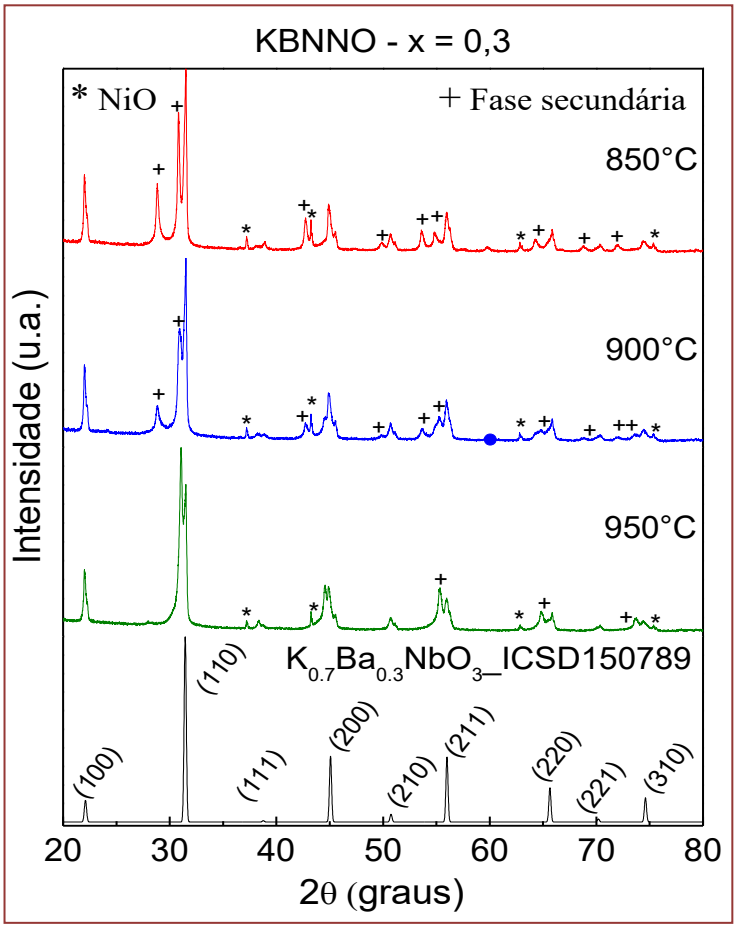


Figura 26. Padrões de difração de raios X dos pós calcinados para composição x = 0,2 nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.



Fatores como (a) a falta de estequiometria - pela adição intencional de excesso de potássio ou nióbio (na forma de K_2CO_3 e Nb_2O_5, respectivamente) ou pela volatilização das espécies alcalinas - e (b) a distribuição dos tamanhos de partículas dos precursores, influenciam na obtenção de maior grau de pureza da fase primária.[55] Comportamento semelhante, com reações em etapas e produtos intermediários é encontrado na reação em estado sólido do $BaTiO_3$. A reação inicia-se com a formação de pequena quantidade de $BaTiO_3$ à partir dos precursores $BaCO_3$ e TiO_2, seguindo com a etapa de formação da fase secundária Ba_2TiO_4 em predominância - até que todo o $BaCO_3$ seja consumido - e terminando com a reação entre a fase secundária e o TiO_2 residual, formando o $BaTiO_3$ final.[56]

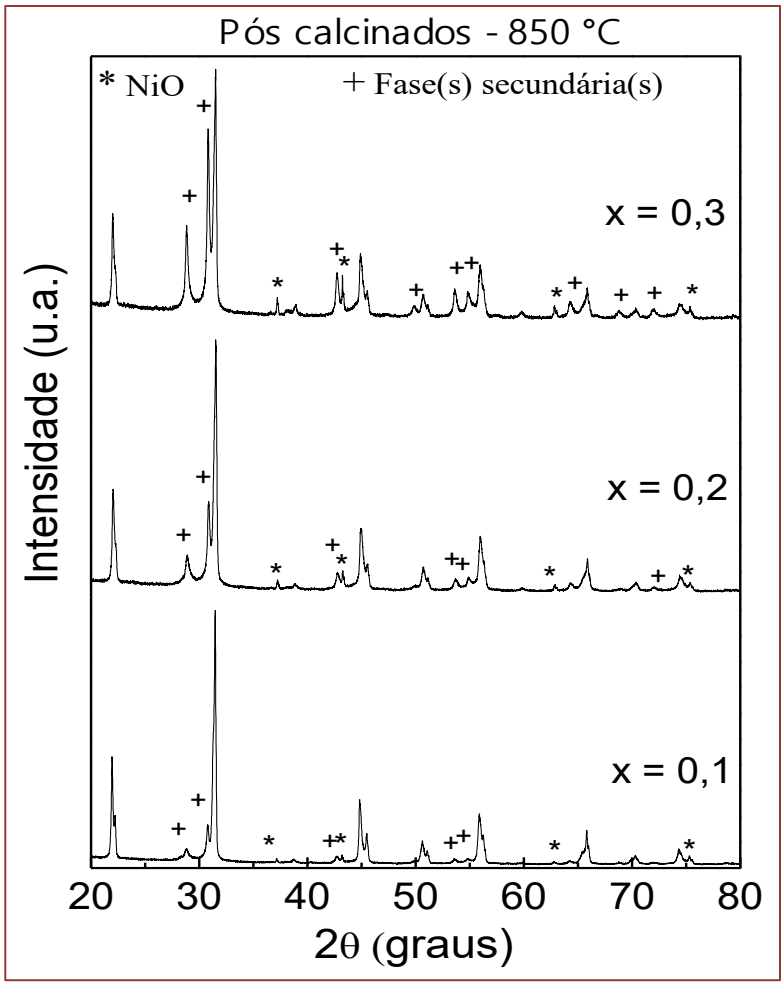
Figura 27. Padrões de difração de raios X dos pós calcinados para composição x = 0,3 nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.



Os picos de difração em torno de 2θ = 37°, 43°, 63° correspondem ao precursor óxido de níquel (NiO) não reagido, como resultado da reação ainda incompleta nesta faixa de temperatura calcinada. Esses picos aparecem nos difratogramas das três composições. Na Figura 28, onde são mostrados os difratogramas das três composições calcinadas em 850 °C, é possível observar a diferença de intensidade relativa dos picos correspondentes ao NiO, sendo maior para composição x = 0,3 em consequência do maior teor de óxido de níquel adicionado na dopagem.

Para as três composições em estudo, as temperaturas de calcinação resultam em pós com formação da fase principal perovskita e picos principais em concordância com o perfil apresentado pelos ICSD150788 e ICSD150789,[49,50] além de traços das fases secundárias NiO, $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$. Levando em consideração que niobatos de potássio apresentam alta volatilidade de seu elemento alcalino, na forma de óxido K_2O, conforme relatado na literatura,[57] optou-se por trabalhar com temperatura padrão de 850 °C para calcinação de cada composição, anterior à etapa de sinterização das pastilhas em temperaturas mais elevadas. A escolha encontra-se em boa concordância com a literatura, com as calcinações dos pós de KBNNO realizadas em temperaturas de 850 °C ou 900 °C.[6,7,38,39]

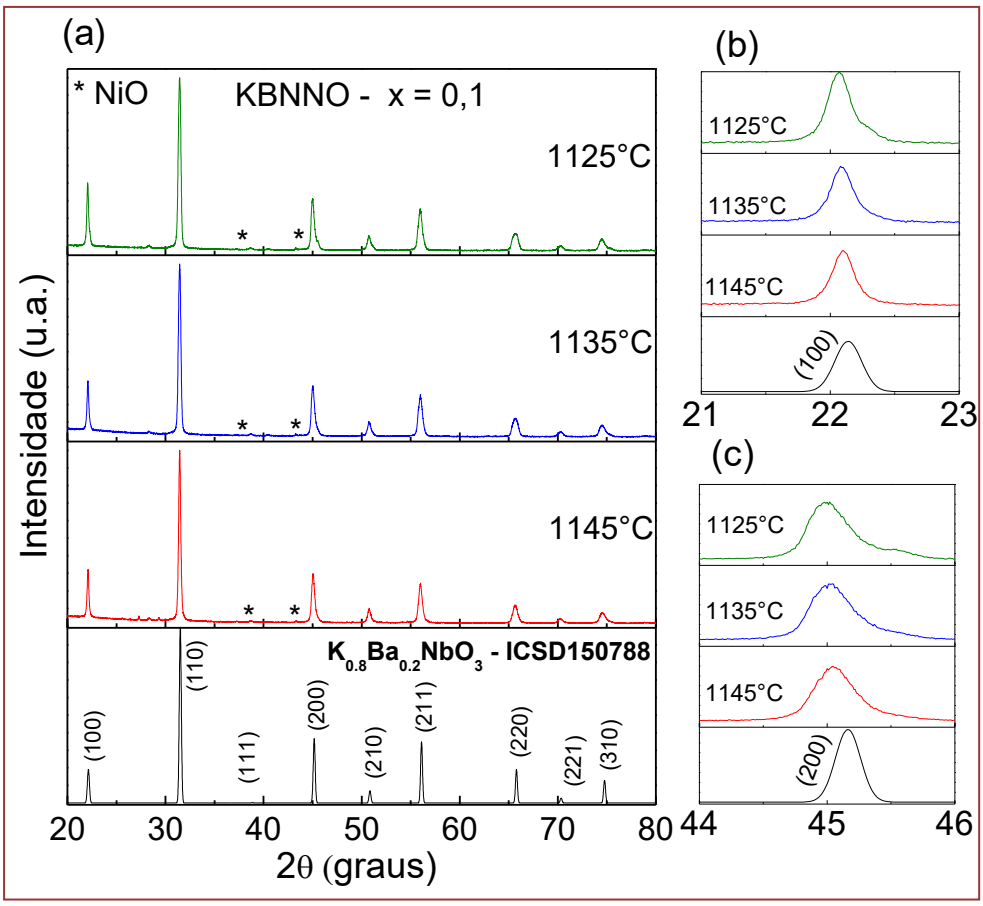
Figura 28. Comparativo entre padrões de difração de raios X dos pós calcinados em temperatura selecionada de 850 °C para as composições x = 0,1 – 0,3.



5.1.1.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS CORPOS CERÂMICOS

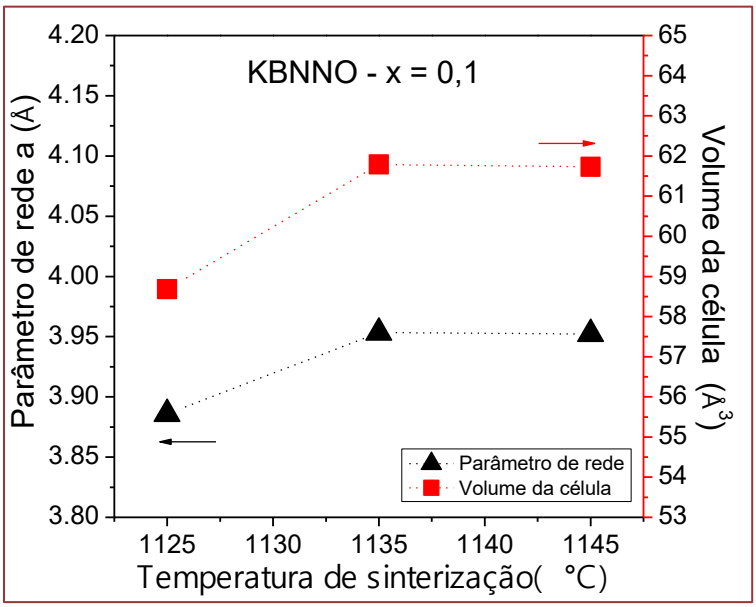
O padrão de difração das cerâmicas KBNNO de composição x = 0,1 sinterizadas nas temperaturas de 1125, 1135 e 1145 °C é mostrado na Figura 29. A ocorrência dos principais picos de difração nos ângulos de reflexão de Bragg (2θ) aproximadamente a 22, 32, 45, 56 e 65° mostram concordância com os dados da referência ICSD150788.[50]

Figura 29. (a) Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,1. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21°-23° e (c) 2θ = 44° - 46°.



O padrão de difração de raios X foi indexado como fase perovskita, com célula unitária cúbica e traços de impurezas de NiO, detectados através dos picos de difração em torno de 2θ = 37° e 43°. É possível observar, comparando os padrões de difração da cerâmica sinterizada com os padrões dos pós calcinados (Figuras 24, 26 e 27), que a sinterização promove a eliminação dos picos das fases secundárias $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ à medida que a reação prossegue durante a etapa de sinterização. O precursor NiO é consumido durante a reação de formação do KBNNO. Os espectros nas três temperaturas apresentam-se muito semelhantes com relação ao posicionamento dos ângulos de difração e intensidade dos picos, como mostra o aumento em torno dos ângulos 22° e 45° na Figura 29, indicando que a estrutura cristalina permanece cúbica com o aumento da temperatura de sinterização. Há um aumento no parâmetro de rede da célula cúbica quando a temperatura de sinterização passa de 1125 °C para 1135 °C, com consequente aumento no volume da célula cristalina como mostrado na Figura 30; os parâmetros de redes são praticamente constantes entre 1135 °C e 1145 °C.

Figura 30. Dependência do parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,1.



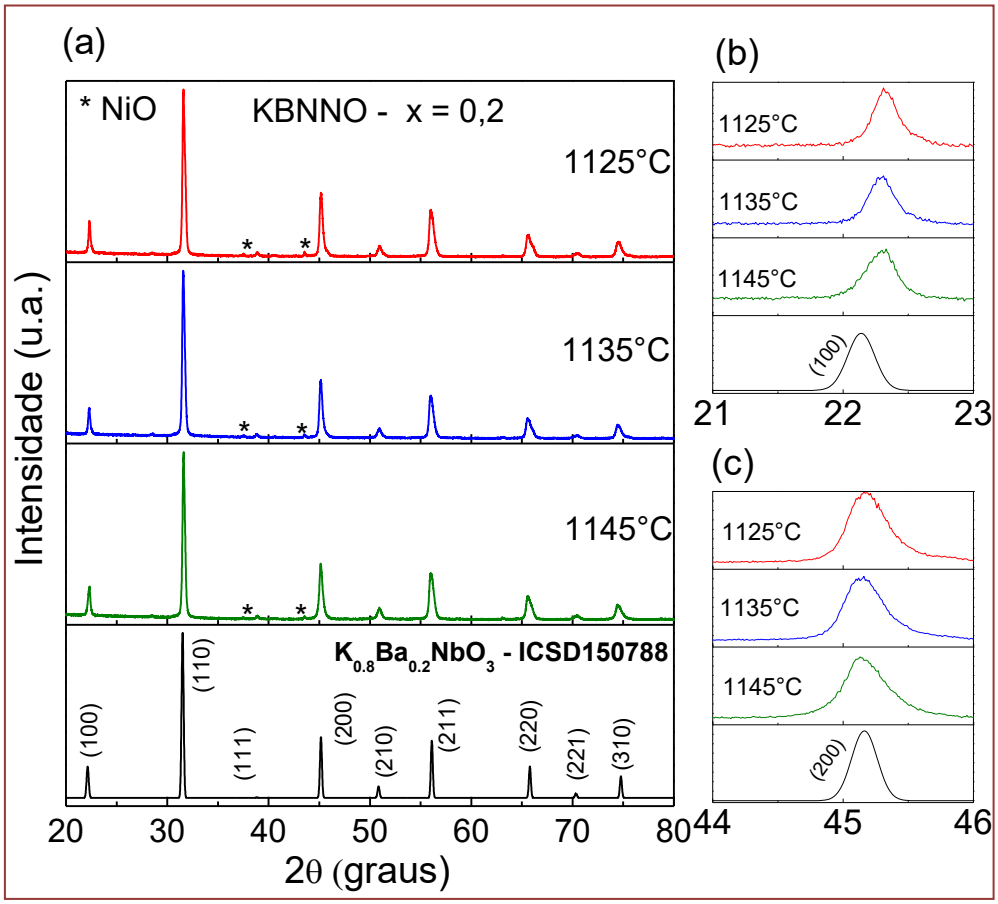
A Tabela 12 apresenta a porcentagem da fase perovskita, o parâmetro de rede e volume da célula unitária presente na composição x = 0,1. É possível observar que o valor do teor de fase perovskita está ligeiramente abaixo do teor de pureza desejado de 100 %. Conforme observado no difratograma , mesmo após a sinterização há a permanência de fase NiO não reagido ou segregado. O aumento da temperatura de sinterização leva a um pequeno aumento da fase perovskita (em torno de 0,16 % para 1135 °C e em torno de 0,48 % para 1145 °C) indicando maior reatividade e consumo do NiO com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 12. Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,1.

Temperatura de sinterização (°C)	Fase perovskita KBNNO (%)	Fase secundária NiO (%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula (Å)^3
1125	98,50	1,50	3,886	58,68
1135	98,66	1,34	3,953	61,79
1145	98,98	1,02	3,952	61,73

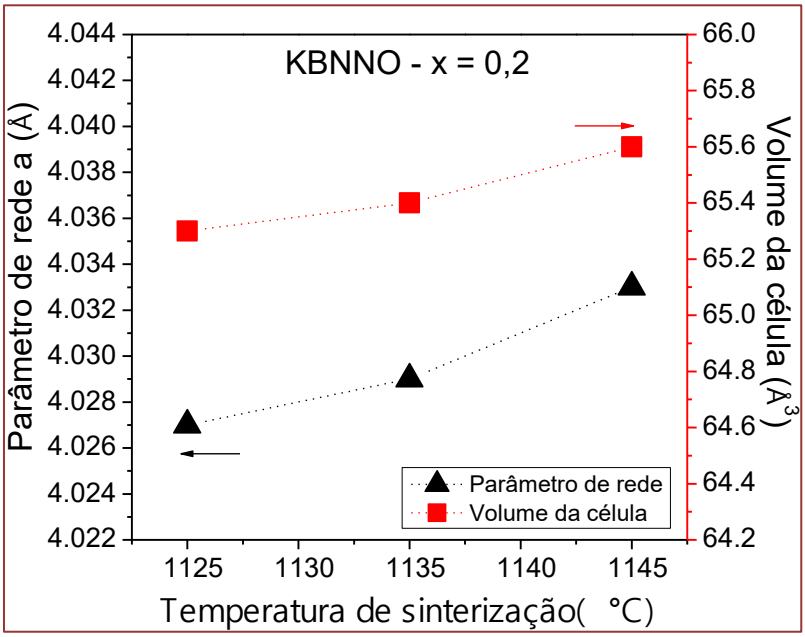
Considerando que as duas fases detectáveis pelos resultados da difratometria de raios X, na Figura 31, os teores de NiO como fase secundária calculados são de 1,50; 1,34 e 1,02 %, respectivamente, para as temperaturas de 1125 °C, 1135 °C e 1145 °C.

Figura 31. Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,2. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46°.



O padrão de difração da composição x = 0,2 também foi indexado como perovskita com célula unitária cúbica e traços de impurezas de NiO, detectados através dos picos de difração em torno de 2θ = 37, 43°. Nas três temperaturas de sinterização, os picos apresentam-se com perfis bastante semelhantes como é possível observar em torno dos ângulos 22° e 45° da Figura 32. O parâmetro de rede *a* e o volume da célula cristalina (Figura 32) aumentam gradualmente à medida que a temperatura de sinterização sobe de 1125 °C para 1145 °C.

Figura 32. Dependência do parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,2.



A Tabela 13 apresenta a porcentagem da fase perovskita, fase secundária, o parâmetro de rede e volume da célula unitária presente na composição x = 0,2. Não há variação significativa dos teores de NiO com o aumento da temperatura de sinterização para esta composição, com os teores de NiO permanecendo em torno de 1,7 %, porém, há um ligeiro aumento do teor de fase secundária presente, comparativamente à composição x = 0,1, e observável na maior intensidade dos picos de difração em torno de 2θ = 37° e 43°.

Tabela 13. Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,2.

Temperatura de sinterização (°C)	Fase perovskita KBNNO (%)	Fase secundária NiO (%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula (Å)³
1125	98,21	1,79	4,027	65,28
1135	98,30	1,70	4,029	65,38
1145	98,33	1,67	4,033	65,61

O padrão de difração da composição x = 0,3 (Figura 33 (a)) também foi indexado como perovskita com célula unitária cúbica e traços de impurezas de NiO. Porém, para esta composição, há certo deslocamento dos picos como é possível observar nos padrões aumentados em torno dos ângulos 22° e 45° na Figura 33 (b) e (c).

Figura 33. (a) Padrões de difração das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas para composição x = 0,3. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46°.

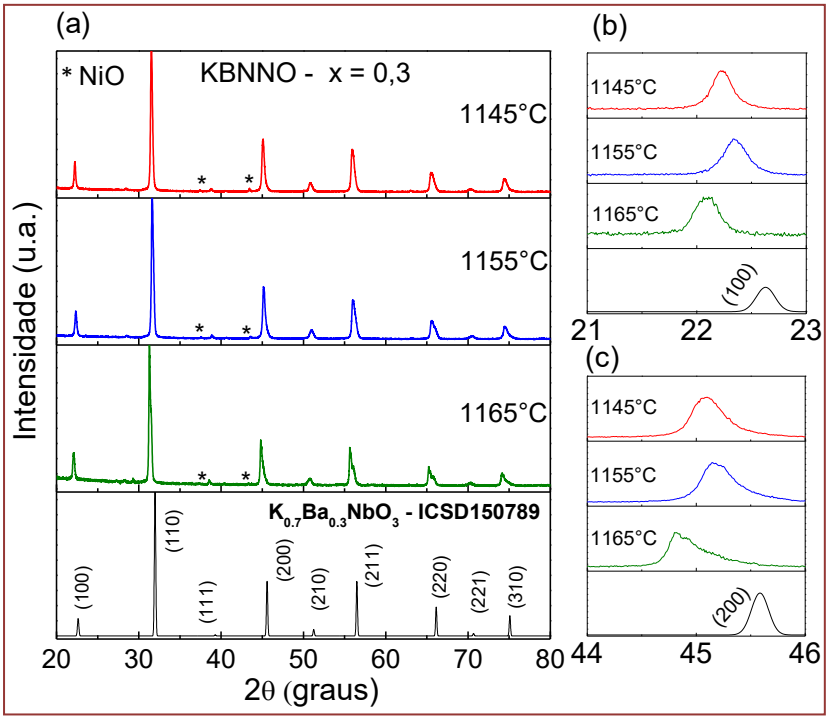
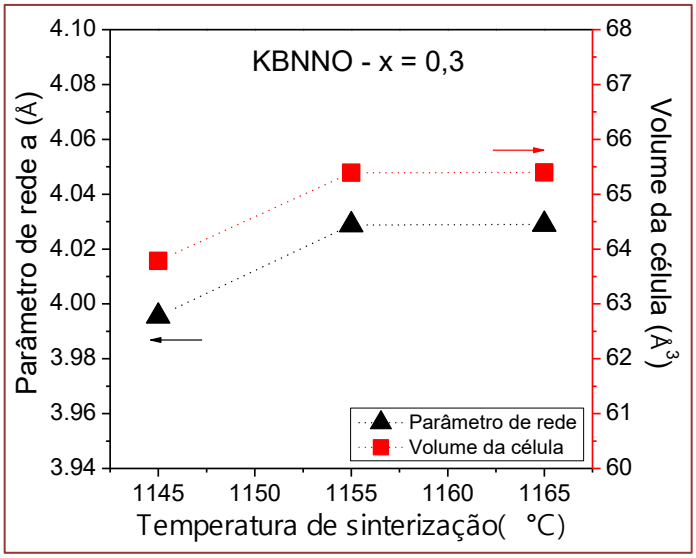


Figura 34. Dependência do parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,3.



Comparativamente às outras composições, o teor de fase secundária nesta composição apresenta-se mais elevado, em torno de 2 a 2,5 %. Isto pode ser explicado pelo maior teor de Ni, presente na composição. Não houve variação significativa do teor de NiO com o avanço da temperatura de sinterização.

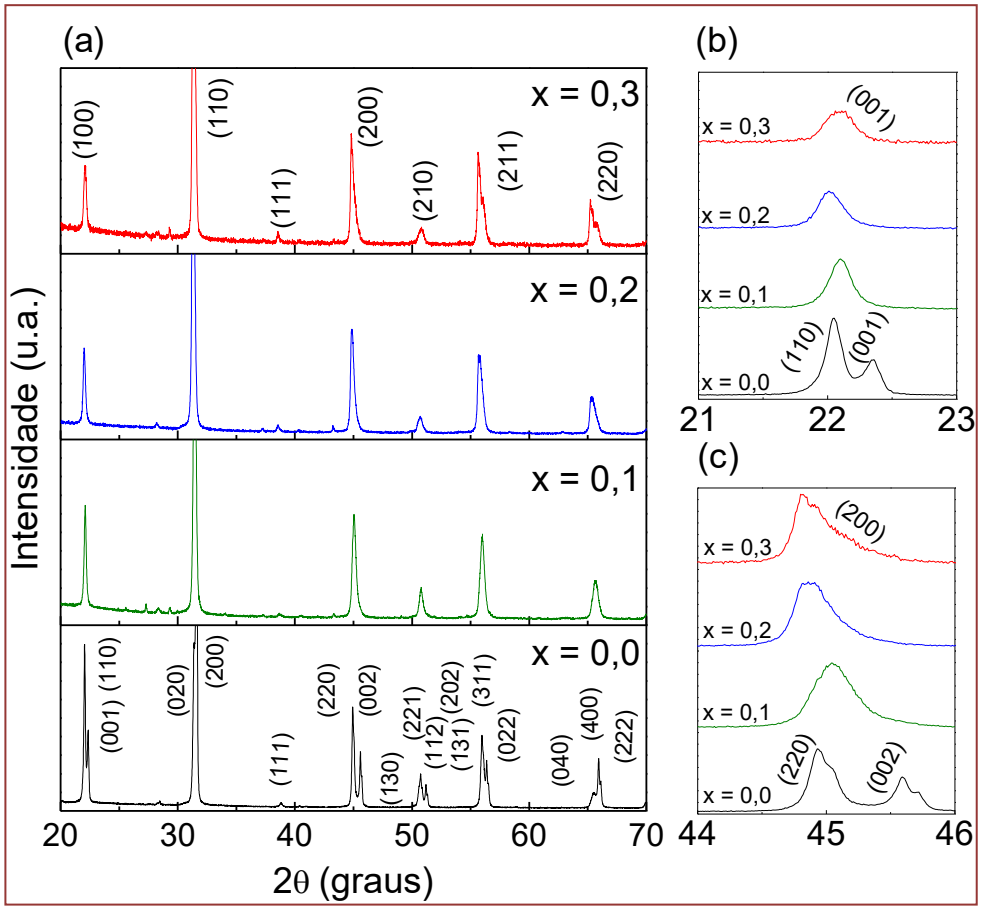
Tabela 14. Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição x = 0,3.

Temperatura de sinterização (°C)	Fase perovskita KBNNO (%)	Fase secundária NiO(%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula $(Å)^3$
1145	97,71	2,29	3,996	63,78
1155	97,94	2,06	4,029	65,39
1165	97,36	2,64	4,029	65,39

Com relação à variação de temperatura de sinterização, para cada uma das três composições, é possível observar em comum a ocorrência do aumento do parâmetro de rede *a* e do volume da célula unitária à medida que se eleva a temperatura. Isto indica que há uma mudança no número de vacâncias de oxigênio e na posição que essas vacâncias ocupam na rede cristalina. Trabalhos experimentais e teóricos da literatura para investigação da energética das vacâncias e o impacto das mesmas na estrutura de banda eletrônica mostram que há formações preferenciais de pares de cátions vizinhos próximos das vacâncias e que também ocorrem migrações de vacâncias, de uma posição inicial para uma posição final, afetando os parâmetros de rede, o volume da célula e o meio de coordenação do cátion central (alterando o espaçamento entre bandas de energia).[7, 8] Rappe e colaboradores preveem em seu trabalho, através da Teoria do Funcional da Densidade (TFD), alteração no parâmetro de rede e no volume da célula de acordo com o par de cátions vizinhos que estabelecem ligações com o oxigênio ou com a vacância no KBNNO.[12] Os maiores valores são encontrados para as configurações vacâncias de oxigênio ligado aos pares de cátions do níquel (Ni-Vo-Ni) e aos pares níquel e nióbio (Ni-Vo-Nb).[6]

Os resultados calculados para a quantidade da fase NiO, através do DRX do material sinterizado e resumidos nas Tabelas 12, 13 e 14, mostram que o aumento de temperatura de sinterização leva a uma redução do teor de NiO e um aumento na formação de fase perovskita. Isto indica que o aumento de temperatura favorece o consumo do NiO durante a sinterização e, possivelmente aumentando e alterando a formação dos tipos de vacâncias através de um processo difusivo (migração de vacâncias). Dessa forma, o parâmetro de rede e o volume da célula unitária são também alterados.

Figura 35. Comparação entre padrões de difração das pastilhas sinterizadas nas composições de x = 0,0 - 0,3 nas temperaturas mais elevadas. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 44 - 46°.



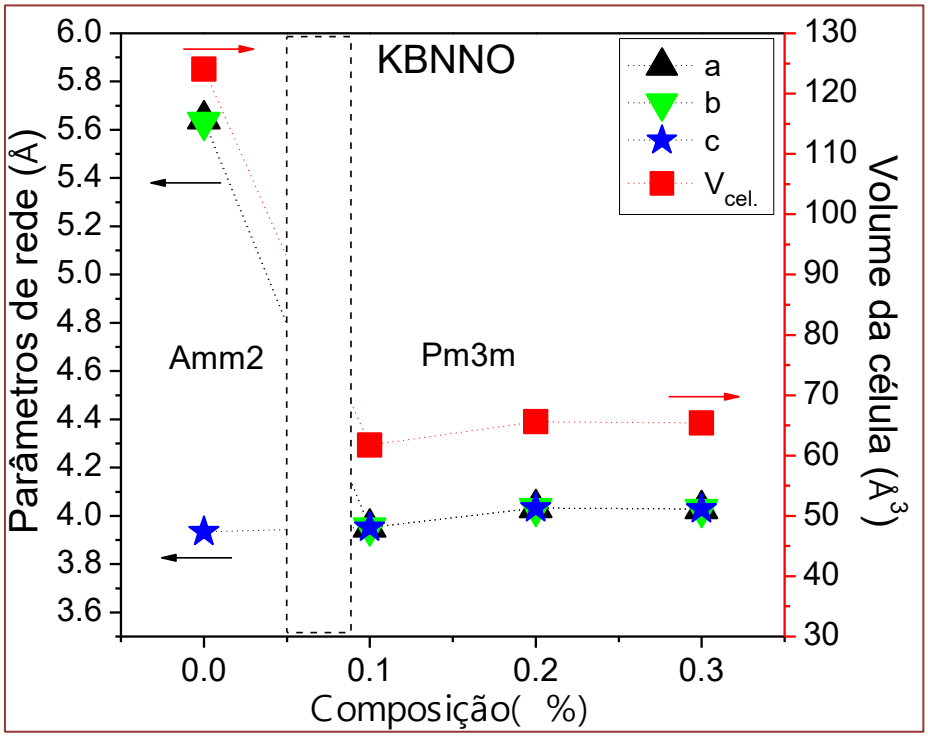
No comparativo entre as composições, sinterizadas em temperaturas de máxima densificação (1145 °C para x = 0,1 e 0,2 e 1165 °C para x = 0,3), os difratogramas apresentado na Figura 35 mostram a evolução dos picos partindo da composição x = 0,0 ($KNbO_3$) até x = 0,3. Há um deslocamento e desaparecimento dos picos referentes aos planos (110) e (220), para surgimento do pico referente ao plano (001) (Figura 35 (a)) mostrando uma evolução de fase ortorrômbica (x = 0,0) para cúbica (x ≥ 0,1) à medida que aumenta o teor dos dopantes bário e níquel.

Nos estudos encontrados na literatura, para cerâmicas de KBNNO obtidas a partir de reação em estado sólido, Zhou e colaboradores mostraram padrões de difração de raios X em concordância com os dados ICDD, com picos indexados como perovskita com simetria cúbica e grupo espacial *Pm3m*.[7] Há transição de fase ortorrômbica para cúbica à medida que aumenta o teor dos dopantes bário e níquel, conforme indica o deslocamento e desaparecimento dos picos referentes aos planos (110) e (220), para surgimento do pico referente ao plano (001). De acordo com o estudo, isto ocorre para dopagem acima de x = 0,1 e deduz-se que a transição passe de fase ortorrômbica para tetragonal e de fase tetragonal para cúbica.

Os parâmetros de rede *a* e *b* diminuem continuamente (Figura 36), enquanto o parâmetro *c* aumenta, até igualarem-se na transformação para célula cúbica (Tabela 15).

O volume da célula unitária sofre redução ao passar para cúbica e em seguida há pequeno aumento conforme aumenta o teor de dopante; semelhante resultado foi encontrado na literatura. De acordo com o autor, isto ocorre devido à introdução do Ni^{+2} com raio iônico (0,69 Å) maior que o Nb^{+5} (0,64 Å). Isto levaria ao surgimento de um campo de tensões internas que rompe o equilíbrio da hibridização entre os orbitais na ligação Nb-O levando, assim, às transições de fases estruturais.[7] Por outro lado, Kopnin em seu estudo com $K_{1-x}Ba_xNbO_3$, (0,2 ≤ x ≥ 0,5), relata que a introdução do íon Ba^{+2} na posição de sítio A leva à transição de fase ortorrômbica para cúbica. Também há aumento do parâmetro de rede conforme se aumenta o teor de bário: a substituição do K^+ pelo Ba^{+2} leva à redução da valência do Nb e aumento no comprimento da ligação Nb-O.[49]

Figura 36. Dependência dos parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*) e o volume da célula unitária com o tempo de sinterização, para diferentes composições do KBNNO.



Em comparação com a fase perovskita ferroelétrica, a fase secundária corresponde a algo em torno de 1,5 % a 2,0 % da fase total do corpo cerâmico. Dessa forma, considerando que 98,3 % são de fase perovskita, acredita-se que a quantidade de NiO possa ser desconsiderada e pode-se assumir que a principal contribuição das propriedades a serem analisadas no trabalho venham da fase principal perovskita KBNNO.

A dependência do parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária com o aumento do teor de dopante, resumido na Tabela 15, é consequência do aumento das substituições de Ba^{+2} e Ni^{+2} com raios iônicos maiores que K^+ e Nb^{+5}, elevando a distorção da rede cristalina e o aumento no número de vacâncias à medida que aumenta a relação Ni^{+2}/Nb^{+5}.[7] Este aumento promovido pela introdução de maior número de par de defeito

complexo níquel-vacância de oxigênio, indica que a estrutura cristalina está intimamente relacionada com a quantidade de oxigênio presente na estrutura.

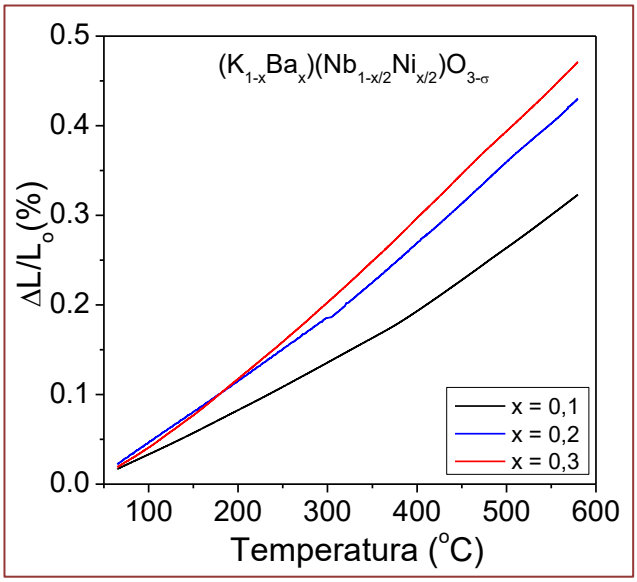
Tabela 15. Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária das composições x = 0,1 a 0,3 em máximas temperaturas de sinterização.

Composição - temperatura de sinterização (% - °C)	Fase perovskita KBNNO (%)	Fase Secundária NiO (%)	Parâmetro de rede a (Å)	Volume da célula $(Å)^3$
0,1 - 1145	98,98	1,02	3,952	61,70
0,2 - 1145	98,33	1,67	4,033	65,60
0,3 - 1165	97,36	2,64	4,029	65,39

5.1.1.3. DILATOMETRIA DAS CERÂMICAS

Para confirmar os resultados encontrados através das difrações de raios X, (em relação à ocorrência de transições de fase), foram levantadas as curvas de deformação térmica em função da temperatura, através de medidas dilatométricas das três composições, em suas temperaturas de máxima densificação. A Figura 37 mostra as curvas de dilatação térmica das composições x = 0,1; 0,2 e 0,3. É possível observar que, nas três composições, as curvas não apresentam picos associados às transições de fase ferroelétrica - ortorrômbica para ferroelétrica - tetragonal e transição ferroelétrica - tetragonal para paraelétrica - cúbica.

Figura 37. Curvas de dependência da deformação térmica com a temperatura para KBNNO com composição x = 0,1 - 0,3.

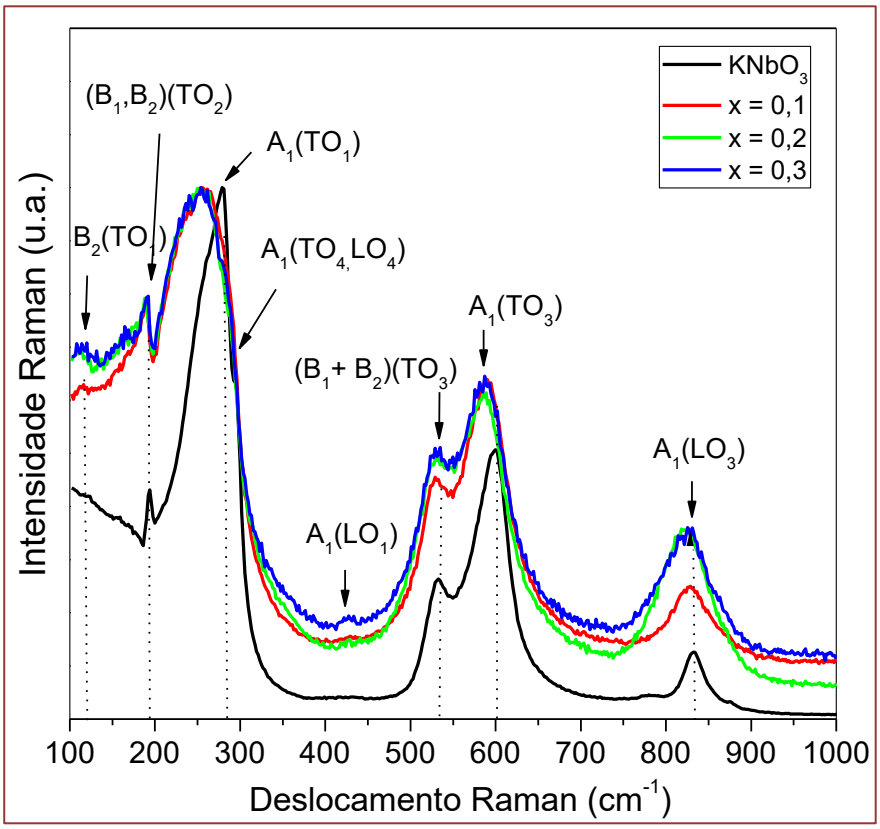


5.1.1.4. ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RAMAN

A Figura 38 mostra os espectros Raman das amostras $KNbO_3$ e KBNNO na faixa de comprimentos de onda de 100 - 1000 cm^{-1}. Para a amostra cerâmica KNO é possível observar modos correspondentes aos modos de vibração longitudinal e transversal $B_2(TO_1)$, $(B_1,B_2)(TO_2)$, $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_4,LO_4)$, $A_1(LO_1)$, $(B_1,B_2)(TO_3)$, $A_1(TO_3)$, $A_1(LO_3)$ em 117, 196, 279, 296, 422, 535, 600, 835 cm^{-1}, respectivamente. É possível ainda observar algumas diferenças espectrais nos modos vibracionais entre o KNO ortorrômbico e as composições de KBNNO cúbico. Isto indica desordem em escala local dentro da estrutura da perovskita. As diferenças observáveis nos modos Raman das amostras KBNNO aparecem em número de ondas ligeiramente menor, relativamente ao KNO, sugerindo mudança estrutural de curto alcance. Há o surgimento de fônon em ≈ 125 cm^{-1}, relacionado à vibração A-O sugerindo a existência na rede de área nanométricas ricas em cátion K^+ ou Ba^{+2}; e desaparecimento do modo $A_1(TO_4,LO_4)$ em 296 cm^{-1} em conjunto com um alargamento do modo $A_1(TO_1)$.

Postnikov e colaboradores em seu trabalho com fônons e cálculo de primeiros princípios, obteve os 12 modos de fônons ópticos transversais para $KNbO_3$ ortorrômbico.[40] Shen e colaboradores interpretaram os fônons em termos de alongamento interno do octaedro NbO_6, vibrações de estiramento e modos externos.[59] De acordo com Hawley e colaboradores, os modos TO_1 correspondem ao átomo do sitio B oscilando no octaedro de oxigênio.[60] Os modos TO_2 se originam da vibração dos átomos K (sítio A) na estrutura octaédrica NbO_6. Os modos TO_3 envolvem átomos Nb no sítio B e átomos de oxigênio paralelos ao vetor de polarização. E os modos TO_4 estão relacionados aos átomos estacionários nos sítios A e B e átomo de O em posição apical, enquanto os átomos de oxigênio vibram fora de fase ao longo da direção de polarização. Luisman e colaboradores em seu trabalho com dopagem de $KNbO_3$, correlacionam o modo $A_1(TO_1)$ em ≈279 cm^{-1} às vibrações de deformação angular (*bending*) simétrica de BO_6 (O-Nb-O), enquanto $(B_1,B_2)(TO_3)$ em ≈535 cm^{-1} e $A_1(TO_3)$ em ≈600 cm^{-1} são relacionados ao modo de deformação de BO_6 (vibração de deformação simétrica Nb–O).[61] Os dois modos TO_2 e TO_4 em 192 cm^{-1} e 296 cm^{-1}, respectivamente, estão relacionados a ocorrência de ordenamento de longa distância.

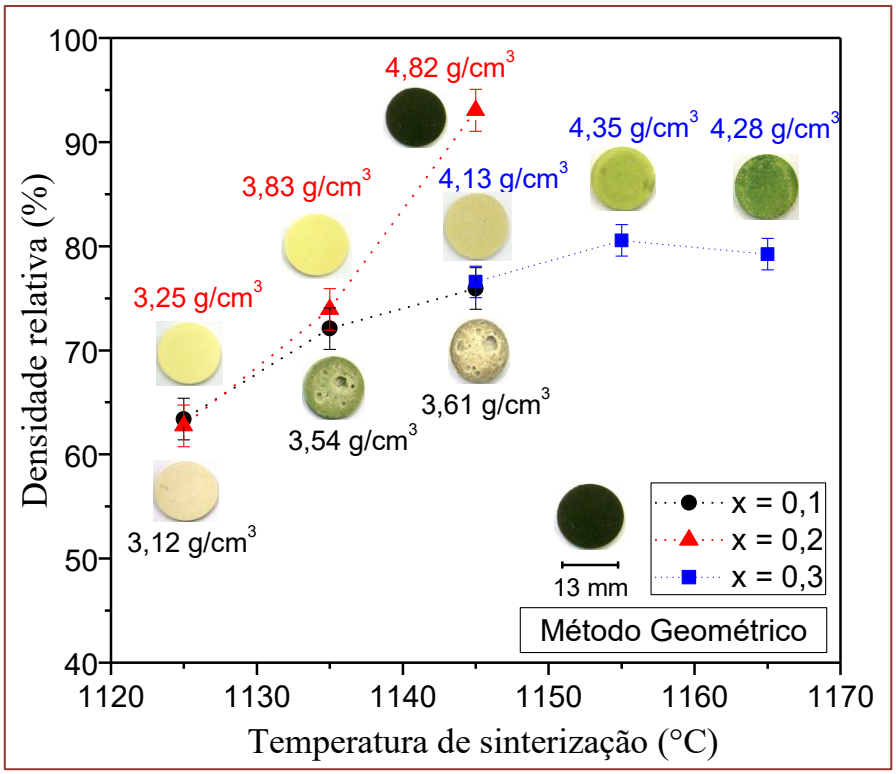
Figura 38. Espectros de espalhamento Raman para diferentes composições (x = 0,0 - 0,3) do KBNNO.



5.1.1.5. DENSIDADE DAS CERÂMICAS

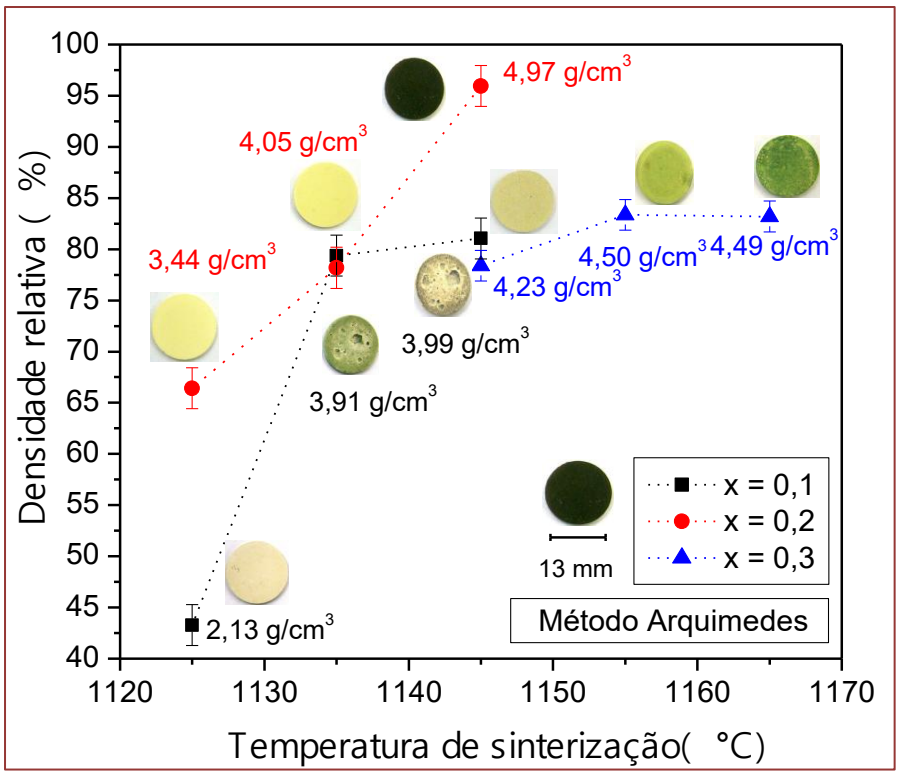
As Figuras 39 e 40 mostram as densidades relativas e absolutas, obtidas a partir do método geométrico e de Arquimedes, das cerâmicas de KBNNO sintetizadas nas composições de x = 0,1; 0,2 e 0,3. As fotografias das cerâmicas são mostradas ao lado dos valores de densidades absolutas, com suas respectivas densidades relativas logo abaixo ou acima das cerâmicas. Os resultados mostram que os perfis das curvas de densidades em ambos os métodos são semelhantes. Porém há diferença entre as composições com relação aos intervalos de valores de temperaturas de sinterização necessários para obtenção do valor de máxima densidade.

Figura 39. Densidades relativas e absolutas das cerâmicas KBNNO de composição x = 0,1 - 0,3, sinterizadas em diferentes temperaturas. Método geométrico.



Na sinterização da composição x = 0,1 observa-se aumento da densificação das pastilhas à medida que a temperatura aumenta, atingindo máxima densidade na temperatura de 1145 °C. A fusão da cerâmica ocorreu logo acima desta temperatura. A sinterização desta composição resultou em densidades consideravelmente baixas de 3,12 g/cm³ (63,4 %) a 3,61 g/cm³ (76,0%) através do método geométrico e de 2,13 g/cm³ (43,3 %) a 3,99 g/cm³ (81,0 %) através do método de Arquimedes (Tabela 16). A densidade teórica obtida através de cálculo para a composição $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_{2,975}$ foi de 4,93 g/cm³. Há uma considerável mudança na cor de queima das cerâmicas, dentro de intervalo relativamente pequeno de variação de temperatura (20 °C). A coloração das cerâmicas evolui de levemente amarelada em 1125 °C, para verde claro (em 1135 °C) e verde-marrom em 1145 °C. Este comportamento indica uma forte dependência entre a temperatura de sinterização e as propriedades ópticas do KBNNO.

Figura 40. Densidades relativas e absolutas das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1 - 0,3, sinterizadas em diferentes temperaturas. Método de Arquimedes.



A composição com teor intermediário de bário e níquel, x = 0,2, apresentou maior intervalo de densidade, indo de valores de 3,25 g/cm³ (62,7 %) a 4,82 g/cm³ (93,9 %) através do método geométrico e de 3,44 g/cm³ (66,4 %) a 4,97 g/cm³ (95,9 %) através do método de Arquimedes. Na temperatura de 1150 °C a cerâmica inicia processo de fusão, levando à deformação da pastilha e, em 1155 °C, o material funde completamente. A densidade teórica obtida através de cálculo para a composição $(K_{0,8}Ba_{0,2})(Nb_{0,9}Ni_{0,1})O_{2,95}$ foi de 5,14 g/cm³. A coloração das cerâmicas evolui de levemente amarelada em 1125 °C, para amarelo (em 1135 °C) e verde-escuro em 1145 °C.

A composição x = 0,3 apresenta menor intervalo de variação de densidade com a temperatura, resultando em um aumento quase linear na densidade de sinterização, de 4,13 g/cm³ (76,6 %) a 4,35 g/cm³ (80,6 %) através do método geométrico e de 4,23 g/cm³ (78,4 %) a 4,49 g/cm³ (83,2 %) através do método de Arquimedes. Esta composição apresenta maiores temperaturas de sinterização para atingir densidade ótima, devido ao maior teor de níquel presente. Acima de 1165 °C ocorre fusão da cerâmica com deformação do corpo cerâmico . A densidade teórica obtida através de cálculo para a composição $(K_{0,7}Ba_{0,3})(Nb_{0,85}Ni_{0,15})O_{2,75}$ foi de 5,40 g/cm³. A coloração das cerâmicas para esta composição evoluiu de bege em 1145 °C, para esverdeada (em 1155 °C) e verde em 1165 °C.

Os resultados indicam que o aumento do teor de dopante de metal de transição Ni^{+2} de 5 % em mol (x = 0,1) para 10 % em mol (x = 0,2) leva ao aumento na densificação da cerâmica, sem a redução da temperatura de sinterização ótima. Cerâmicas de KBNNO com alta densidade (95,9 %) podem ser obtidas com a temperatura de sinterização de 1145°C e composição x = 0,2.

Tabela 16. Densidades (D) relativas e absolutas das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas nas 3 composições. Métodos de Arquimedes e geométrico.

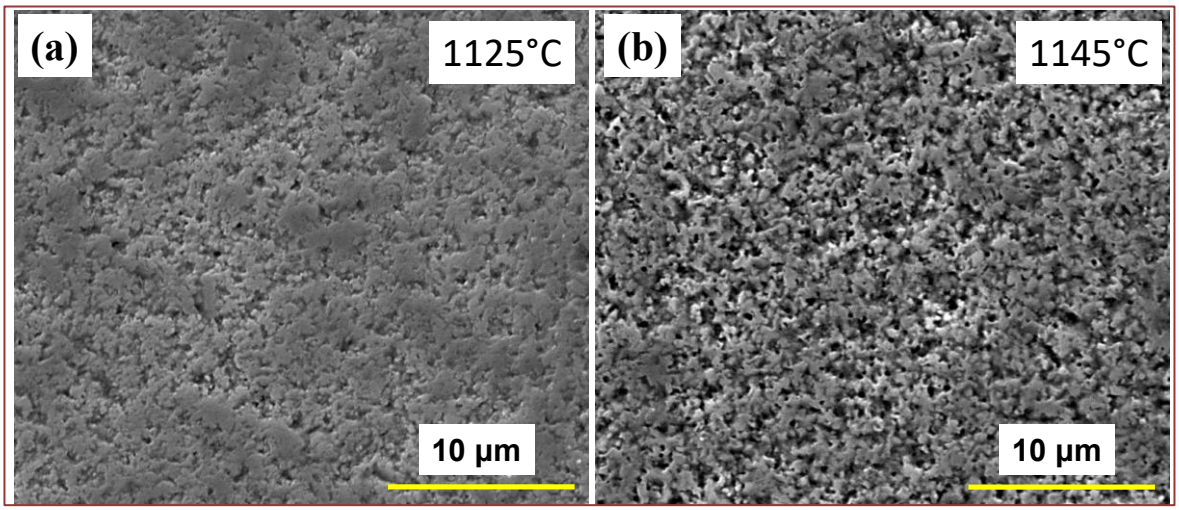
Amostra	Método Geométrico		Método Arquimedes	
	D absoluta (g/cm^3)	D relativa (%)	D absoluta (g/cm^3)	D relativa (%)
0,1 - 1125 °C	3,12	63,4	2,13	43,3
0,1 - 1135 °C	3,54	72,1	3,91	79,4
0,1 - 1145 °C	3,61	76,0	3,99	81,0
0,2 - 1125 °C	3,25	62,7	3,44	66,4
0,2 - 1135 °C	3,83	73,9	4,05	78,2
0,2 - 1145 °C	4,82	93,9	4,97	95,9
0,3 - 1145 °C	4,13	76,6	4,23	78,4
0,3 - 1155 °C	4,35	80,6	4,50	83,8
0,3 - 1165 °C	4,28	80,6	4,49	83,2

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As Figuras 41 (a) e (b) mostram as micrografias eletrônicas de varredura da composição x = 0,1 sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C e 1145 °C.

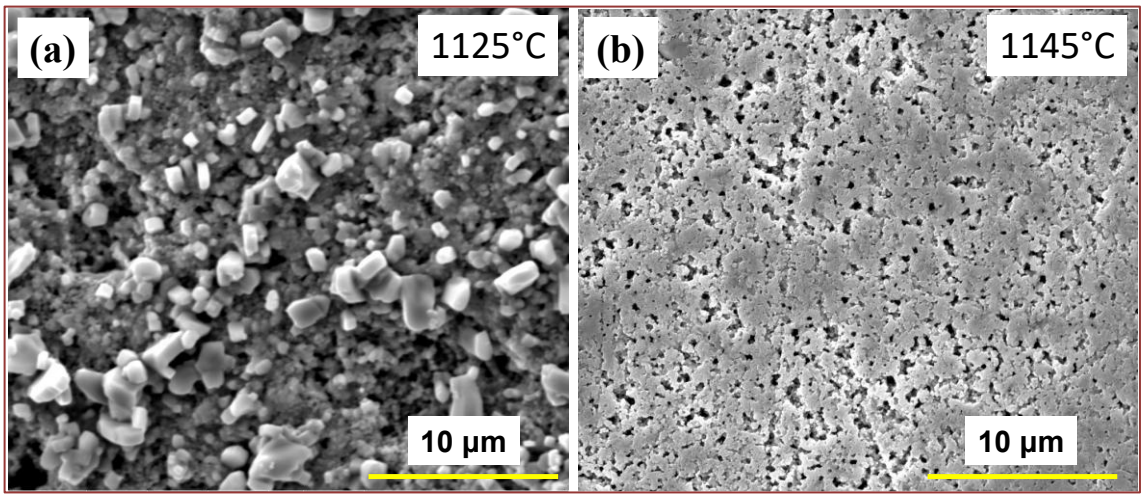
A análise da imagem das cerâmicas de composição x = 0,1 (seção 5.1.1.5) na curva de densidade permite observar a evolução da microestrutura na sinterização. O aumento da temperatura de sinterização leva a redução do tamanho de grão e surgimento de poros ao redor do grão. Este comportamento pode ser explicado pela inibição do crescimento do grão nas regiões do contorno. A introdução do Ba^{+2} gera vacâncias de K^+, reduzindo a taxa de crescimento do grão.[7] Isto pode sugerir que haja um aumento do número de vacâncias de K^+ à medida que se eleva a temperatura de sinterização.

Figura 41. Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1 nas temperaturas de sinterização de (a) 1125 °C e (b) 1145 °C. Magnificação 10.000 x.



Nas micrografias da composição x = 0,2, nas Figuras 42 (a) e (b), observa-se mudança significativa na evolução da microestrutura, com grãos entre 1 e 5 µm para temperatura de sinterização de 1125 °C e grãos sub micrométricos para a amostra sinterizada a 1145 °C, mais densa e compacta. Também observa-se redução do tamanho do grão atribuído à inibição do crescimento dose grãos, à medida que a sinterização evolui.

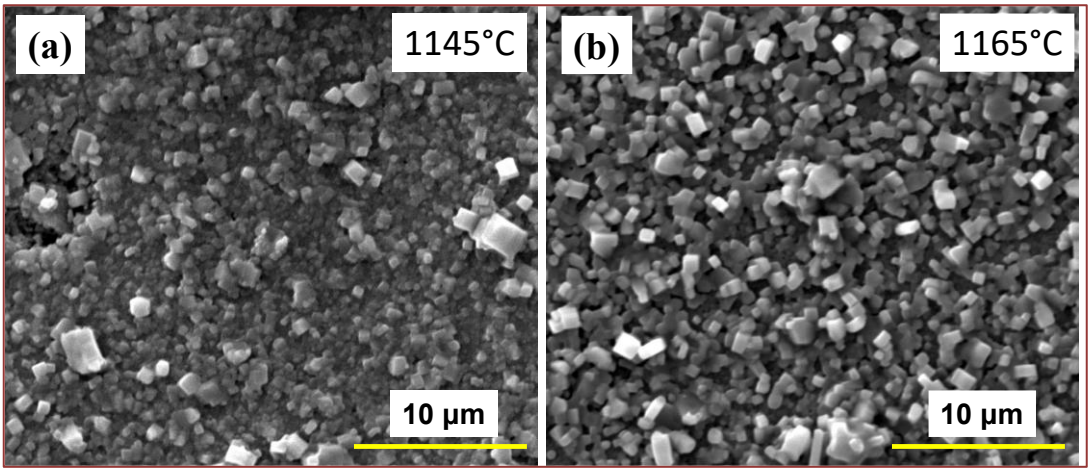
Figura 42. Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 nas temperaturas de sinterização de (a) 1125 °C e (b) 1145 °C. Magnificação 10.000 x.



A micrografia da composição x = 0,3 apresenta ligeiro crescimento de grãos, ao passar da temperatura de sinterização de 1145 °C para 1165 °C. O maior teor de Ba^{+2} e Ni^{+2}, para esta composição, resultam em uma evolução microestrutural diferente das

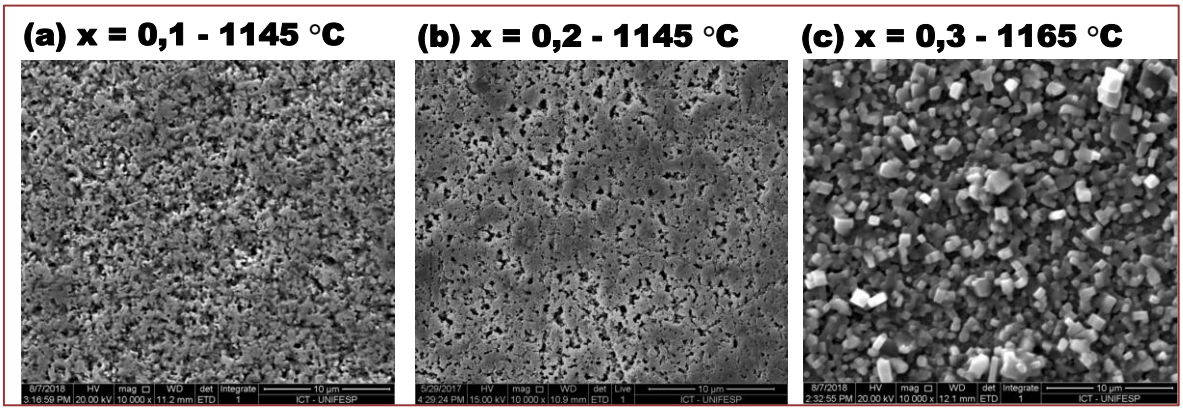
outras duas composições, indicando que, para teores elevados dos dopantes, não há mecanismo de inibição do crescimento do grão.

Figura 43. Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 nas temperaturas de sinterização de (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.



Comparativamente, as microestruturas mostram características bem diferentes, com o aumento do teor de Ni^{+2}/Ba^{+2} (Figura 44). O aumento dos teores de dopantes promove o crescimento dos grãos. Neste caso, é importante considerar que as temperaturas de sinterização para cada composição são distintas.

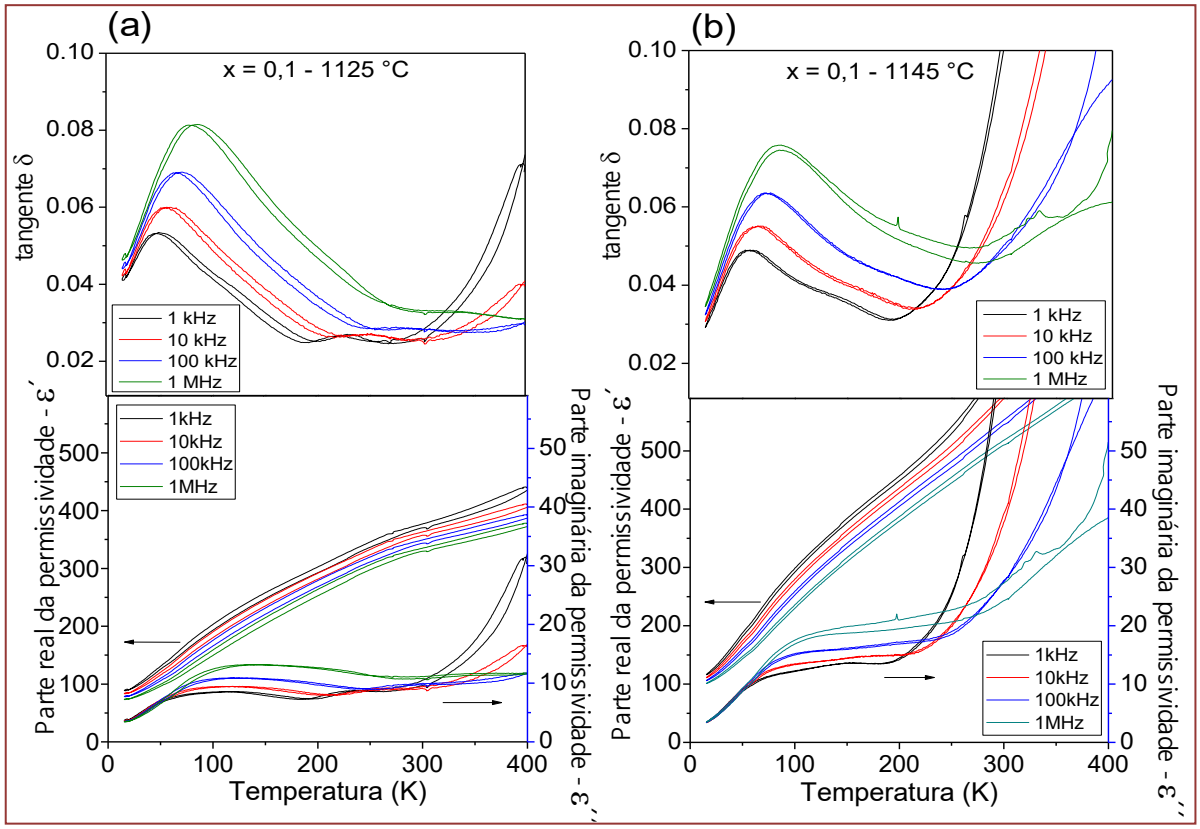
Figura 44. Micrografia das cerâmicas KBNNO com composição (a) x = 0,1 (b) x = 0,2 e (c) x = 0,3 nas temperaturas de sinterização de densidade ótima.



5.1.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

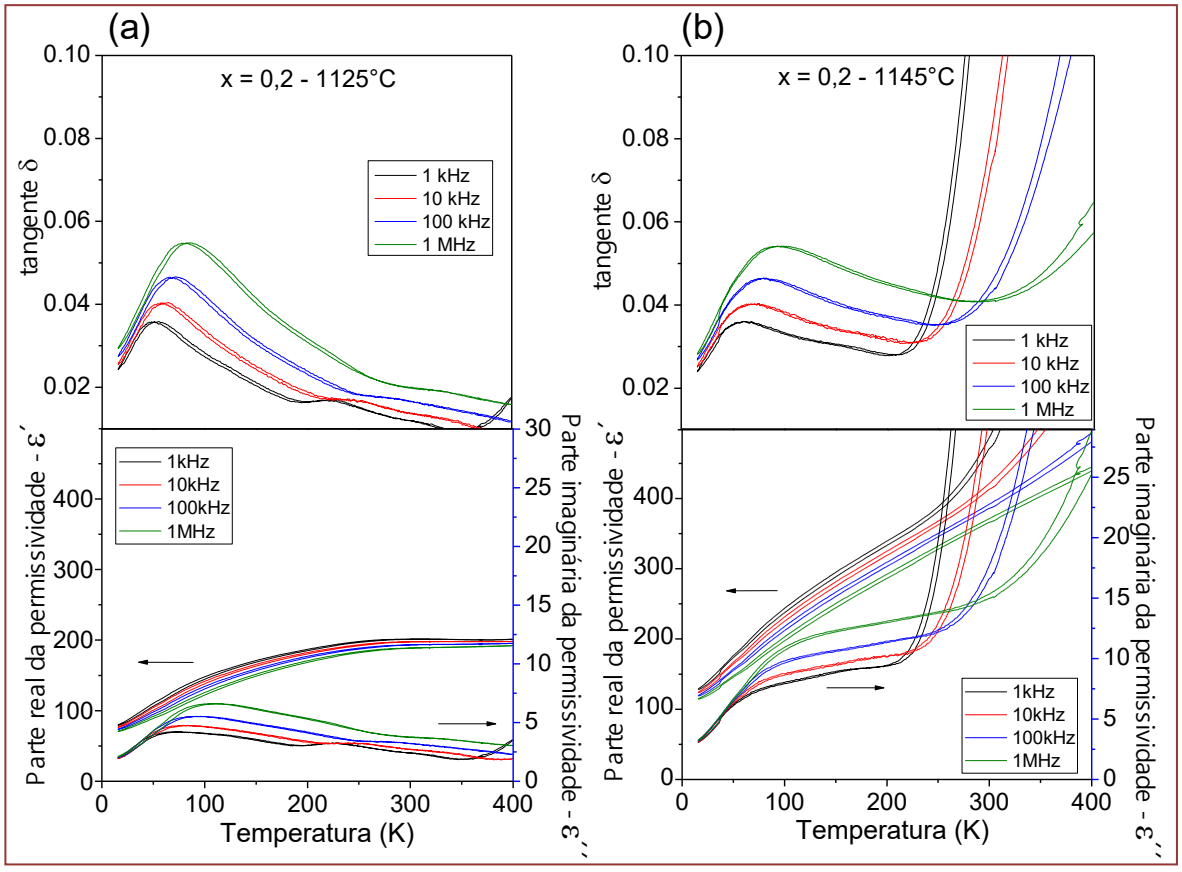
As Figuras 45 (a) e (b) mostram a dependência das permissividades dielétricas real e imaginária e do fator de dissipação (tangente delta) em função da temperatura (ciclo térmico de resfriamento e aquecimento) para diversas frequências para a composição x = 0,1, sinterizadas respectivamente em 1125 °C e 1145 °C.

Figura 45. Dependência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e do fator de dissipação com a temperatura e frequência das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.



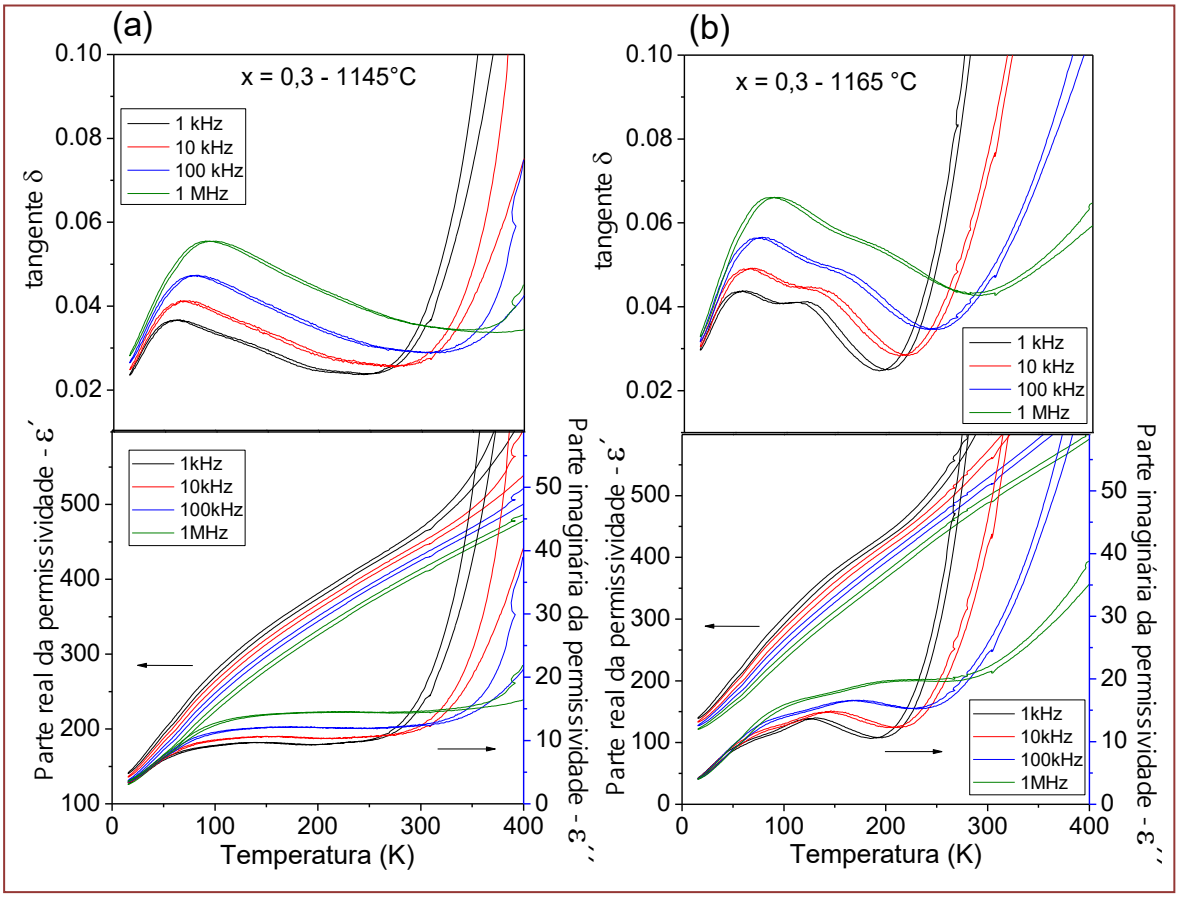
As curvas de permissividade dielétrica real das duas amostras não apresentam anomalias que possam ser associadas às transições de fase estrutural previstas para o sistema $KNbO_3$. Estes resultados confirmam aqueles obtidos por difratometria de raios X e por dilatometria. O aumento da temperatura de sinterização de 1125 °C para 1145 °C leva a um aumento dos valores da permissividade real. Isto pode ser explicado, em parte, pelo aumento da densificação da cerâmica e redução da porosidade, embora o fator de dissipação também tenha aumentado. Este mesmo comportamento é apresentado pela composição x = 0,2 mostrado nas Figuras 46 (a) e (b).

Figura 46. Dependência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e do fator de dissipação com a temperatura e frequência das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.



Para a composição x = 0,3 em temperaturas de sinterização de 1145 °C e 1165 °C, respectivamente nas Figuras 47 (a) e (b), a curva de permissividade dielétrica real também não apresentou anomalias indicando que não há transição de fase. A alteração da temperatura de sinterização, nesta composição, não reflete em mudança significativa nos valores de permissividade dielétrica real. As duas condições de temperatura (1145 °C e 1165 °C) apresentam perfis de curvas e valores de permissividades muito semelhantes. Esta composição apresenta menor variação em sua microestrutura e densificação com o aumento de temperatura. Os valores de densidades próximos resultam em comportamento dielétrico muito semelhante.

Figura 47. Dependência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica e do fator de dissipação com a temperatura e frequência das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.



Ao contrário do relatado na literatura, no caso deste trabalho, não houve mudança da estrutura cristalina para as três composições investigadas.[6,38] A ausência da anomalia dielétrica pode ser compreendida como quebra do ordenamento ferroelétrico de longa distância. O material permanece, portanto, cúbico. O pico observado nas curvas dielétricas para temperaturas em torno de 100 K não podem ser associadas à transição de fase estrutural. Primeiro, como mencionado anteriormente, não é prevista para o sistema $KNbO_3$. Outro fator é que estas anomalias são frequentemente observadas em outras perovskitas ferroelétricas do tipo ABO_3, mesmo que não previstas pelo respectivo diagrama de fase. [62]

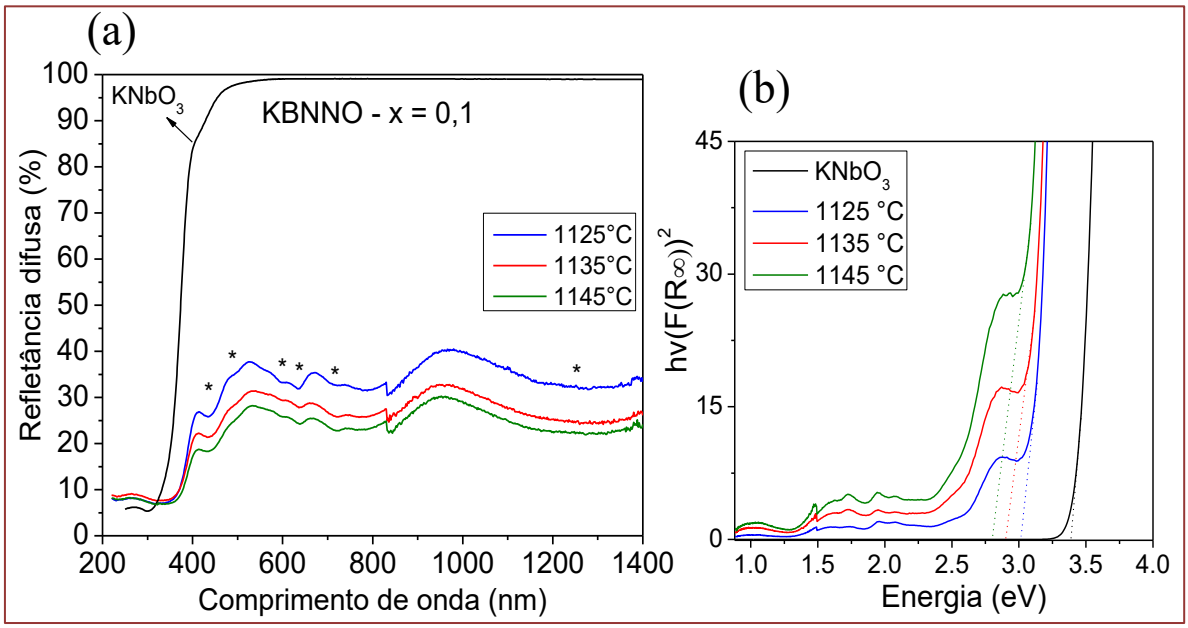
5.1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.1.4.1. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E CURVAS DE TAUC

As Figuras 48, 49 e 50 apresentam as dependências espectrais da reflectância difusa e as curvas de Tauc das cerâmicas de KBNNO, sinterizadas em diferentes temperaturas para as composições x = 0,1; 0,2 e 0,3, respectivamente. O espectro do $KNbO_3$ foi incluído para efeito de comparação. Os vales, nos gráficos de reflectância difusa, correspondem aos picos em seu correspondente espectro de absorção, e podem ser vistos como comprimentos de onda que são absorvidos pelo material. O $KNbO_3$ apresenta a sua

borda de absorção óptica em ~380 nm, resultante da absorção e transferência de carga, banda a banda, entre os orbitais *O-2p* e Nb *4d*. Não há absorção para comprimentos de onda superiores a este valor. Dessa forma, a reflectância apresenta-se praticamente total e a fração de luz incidida absorvida está na região do ultravioleta.[46] O espaçamento entre bandas para o $KNbO_3$ obtido através da curva de Tauc é de aproximadamente 3,4 eV.

Figura 48. (a) Espectros de refletância difusa UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,1, sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C, 1135 °C e 1145 °C.



Para as amostras de KBNNO nas três composições distintas, o espaçamento entre bandas para absorção ocorre ainda pela transição entre os orbitais O-*2p* e Nb-*4d*, pois a matriz da perovskita é composta predominantemente de $KNbO_3$. É possível observar na Figura 48 (b) o deslocamento da borda correspondente ao E_g de energia para esquerda, nas amostras dopadas com níquel. Isto revela que há uma redução do E_g quando a amostra é dopada, bem como influência do aumento da temperatura de sinterização. Os valores de gap de energia para composição x = 0,1 obtidos pela extrapolação das linhas nas temperaturas de 1125, 1135 e 1145 °C foram de, respectivamente, 3,02; 2,91 e 2,81 eV. Além disso, há o surgimento de diversas bandas de absorções, correspondentes aos vales identificados com o símbolo "*" na Figura 48 (a). O comportamento espectral mostra dependência com a temperatura de sinterização. Há um aumento da intensidade de reflexão à medida que se eleva a temperatura de sinterização, sem que haja mudança nas posições dos picos e vales das bandas em relação aos comprimentos de ondas. Dessa forma, as amostras com coloração verde (subseção 5.1.1.5) nas três composições, apresentam maiores absorções (menor reflectância) dentro da faixa de comprimentos de ondas analisada. Os resultados mostram que a temperatura de sinterização é um fator importante na seleção da resposta óptica das cerâmicas KBNNO. A análise dos parâmetros de rede e volume da célula unitária, calculados a partir do DRX, permite estabelecer uma correlação com a variação do E_g de energia obtidos através da curva de Tauc, (Tabela 17).

Tabela 17. Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária V para a composição x = 0,1 em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)
0,1 - 1125 °C	98,50	3,886	58,68	3,02
0,1 - 1135 °C	98,66	3,953	61,79	2,91
0,1 - 1145 °C	98,98	3,952	61,73	2,81

Nota: a: parâmetro de rede. V: volume da célula cristalina. Eg: espaçamento entre bandas.

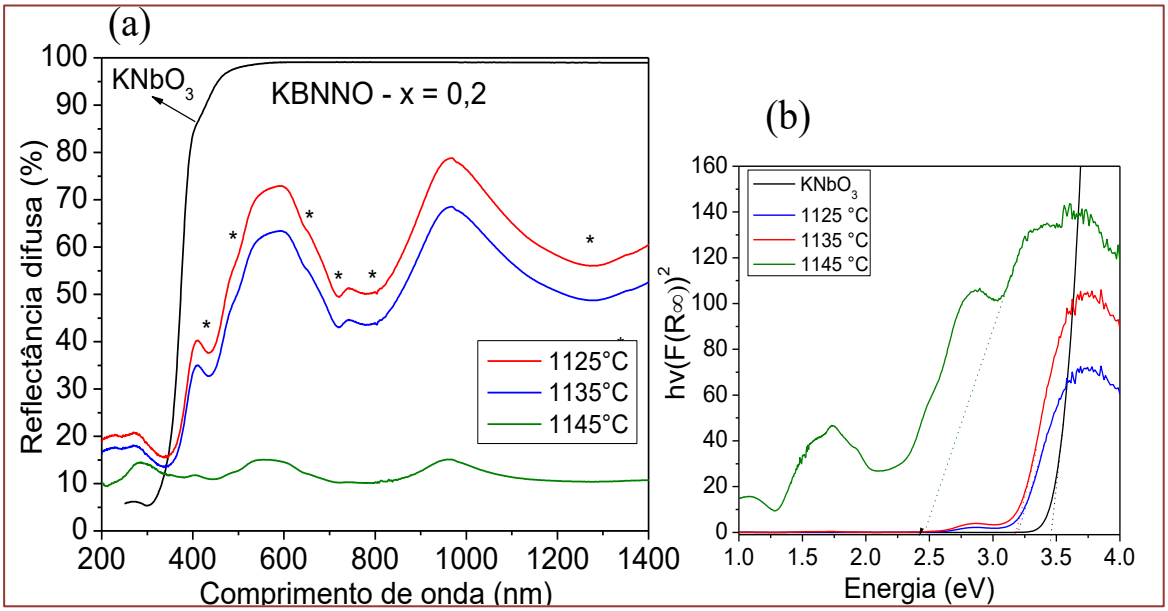
Há uma dependência entre a temperatura de sinterização e os parâmetro de rede e volume da célula unitária. Um aumento na temperatura de sinterização leva ao aumento nestes dois últimos. De acordo com a literatura, o aumento na sinterização pode promover a volatilização de elementos como o K^+, que são compensados com a formação de vacâncias de oxigênio.[6] Além disso, foi observado experimentalmente que o aumento na temperatura de sinterização leva à redução da fase final de NiO, indicando que, possivelmente, há maior substituição do Nb^{+5} pelo Ni^{+2}, com formação de maior número de vacâncias de oxigênio. Vacâncias de oxigênio levam a formação de níveis de energia no gap entre bandas levando a um decréscimo do espaçamento entre bandas de energia medido experimentalmente.[63] As vacâncias afetam a distância entre os átomos vizinhos mais próximos pois reduzem a força atrativa do tipo Coulomb entre cátion e ânion, resultando em aumento no parâmetro de rede.[64] Para a composição x = 0,2, o E_g nas temperaturas de 1125, 1135 e 1145 °C, foi de 3,19; 3,15 e 2,34 eV, respectivamente (Tabela 18). Há uma significativa redução na reflectância para a temperatura de sinterização de 1145 °C.

Tabela 18. Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária V para a composição x = 0,2 em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)
0,2 - 1125 °C	98,21	4,027	65,28	3,19
0,2 - 1135 °C	98,30	4,029	65,38	3,15
0,2 - 1145 °C	98,33	4,033	65,61	2,34

Nota: a: parâmetro de rede. V: volume da célula cristalina. Eg: espaçamento entre bandas.

Figura 49: (a) Espectros de refletância difusa UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para gap direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2, sinterizadas nas temperaturas de 1125 °C, 1135 °C e 1145 °C.



Para a composição x = 0,3 o gap de energia, nas temperaturas de 1145, 1155 e 1165 °C foi de 3,07; 2,98 e 2,98 eV, respectivamente (Tabela 19).

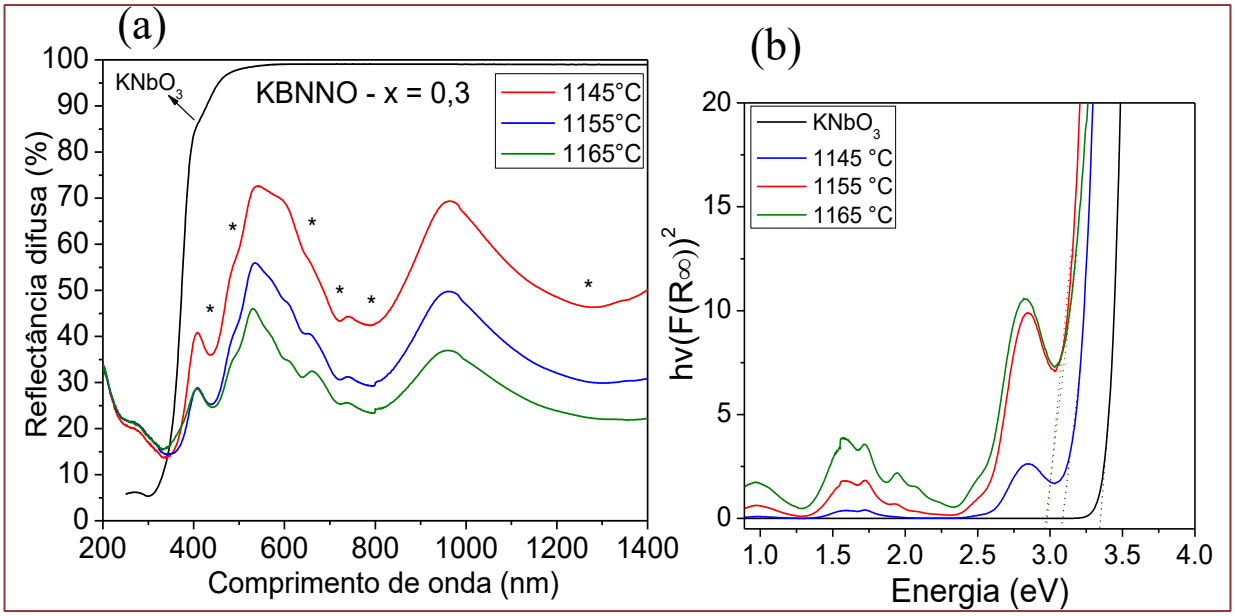
É interessante observar que não há mudança no parâmetro de rede e volume da célula unitária quando a amostra é sinterizada de 1155 °C para 1165 °C. Isto indica que para teores mais elevados de Ba^{+2}/Ni^{+2} possivelmente a quantidade de níquel introduzido alcançou seu limite. Não havendo variação no teor de níquel, a quantidade de vacância de oxigênio também alcança seu limite para esta composição e isto reflete na constância do valor de E_g.[65]

Tabela 19. Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária V para a composição x = 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* $(Å)^3$	E_g (eV)
0,3 - 1145 °C	97,71	3,996	63,78	3,07
0,3 - 1155 °C	97,94	4,029	65,39	2,98
0,3 - 1165 °C	97,36	4,029	65,39	2,98

Nota: a: parâmetro de rede. V: volume da célula cristalina. Eg: espaçamento entre bandas.

Figura 50. (a) Espectros de refletância difusa nas faixas do UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,3 sinterizadas nas temperaturas de 1145 °C, 1155 °C e 1165 °C.

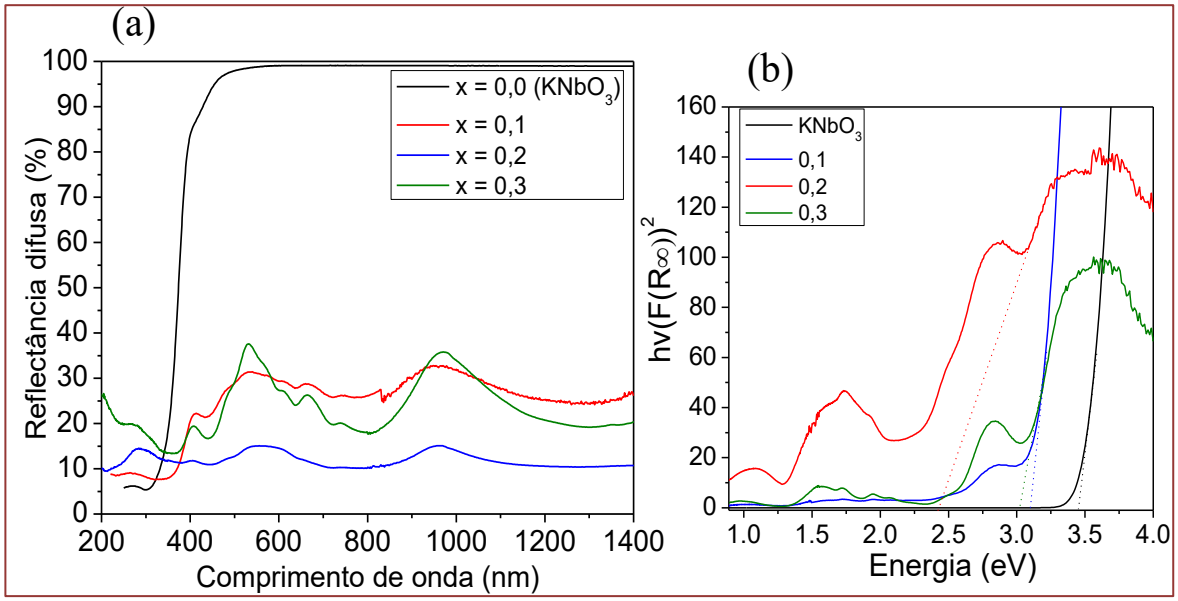


De maneira geral, pode-se observar nas três composições, as posições de valores de reflectância em ≈445 nm, ≈488 nm, ≈650 nm, ≈723 nm, ≈793 nm e ≈1272 nm, correspondentes a picos de absorção.

Os estudos na literatura sobre as propriedades ópticas da columbita de níquel, ($NiNb_2O_6$), ajudam a elucidar este comportamento espectral de múltiplas estruturas de absorção. Boromei e colaboradores realizaram os cálculos das posições dos espectros de absorção, levando em conta os efeitos da interação eletrônica em diferentes campos cristalinos e considerando que o Ni^{+2} no cristal está localizado, inicialmente, em uma configuração octaédrica regular O_h, e depois em sítios distorcidos C_{2v}, com menor simetria.[65,66]

Fazendo uso da teoria de campo ligante, os autores explicam as possíveis transições como resultante da divisão dos níveis do Ni^{+2} sob a perturbação de simetria local C_{2v} e originada da redução O_h para C_{2v}. Também foi analisada a influência do deslocamento dos átomos de oxigênio de suas posições octaedrais regulares, influenciando variados íons de metais de transição em sítios octaedros diferentes. A banda em ≈445 nm corresponde à transição $^3A_{2g}(t_{2g}^6 e_g^2) \rightarrow {}^3T_{1g}(t_{2g}^4 e_g^4)$ em simetria O_h. É a mais alta das transições de campo ligante e ocorre através da excitação de dois elétrons. Há um pequeno "ombro" localizado em ≈488 nm que pode ser atribuído à sobreposição dos estados de absorção $^1A_2[^1T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)]$, $^1A_1[^1T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)]$ e $^1B_1[^1T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)]$.

Figura 51. (a) Espectros de refletância difusa nas faixas do UV/vis/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO de maior densidade para cada composição. (x = 0,1 - 0,3.)



A ocorrência de intenso vale em ≈723 nm surge da sobreposição de dois estados com valores de energia próximos: ${}^1B_2[{}^1E_g(t_{2g}^6e_g^2)]$ e ${}^1A_1[{}^1E_g(t_{2g}^6e_g^2)]$. Os componentes $^1A_1$ e $^1B_2$ do nível eletrônico ${}^1E_g(t_{2g}^6e_g^2)$ podem interagir através de acoplamento spin-órbita com os estados ${}^3A_2[{}^3T_{1g}(t_{2g}^5e_g^3)]$, ${}^3B_2[{}^3T_{1g}(t_{2g}^5e_g^3)]$ e ${}^3B_1[{}^3T_{1g}(t_{2g}^5e_g^3)]$, que são componentes da "cauda" no lado de alta energia da banda em ≈793 nm. Em ≈793 nm há a transição de spin permitida ${}^3A_{2g}(t_{2g}^6e_g^2) \rightarrow {}^3T_{1g}(t_{2g}^5e_g^3)$.[68–70]

A tabela 20 mostra a dependência dos parâmetros de rede e volume da célula unitária com o gap de energia quando há variação do teor de dopantes. De maneira geral, pode-se observar que o aumento do teor de Ba^{+2}/Ni^{+2} de 0,1 para 0,2 leva a aumento no parâmetro de rede e volume da célula com redução do gap de energia.

Tabela 20. Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária V para a composição x = 0,1 – 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)
0,1 - 1145 °C	98,98	3,952	61,70	2,81
0,2 - 1145 °C	98,33	4,033	65,60	2,34
0,3 - 1165 °C	97,36	4,029	65,39	2,98

Nota: a: parâmetro de rede. V: volume da célula cristalina. Eg: espaçamento entre bandas.

De acordo com a literatura, a dependência do gap de energia com a composição (teor de dopante) pode ser explicado pela relação entre a ligação local cátion-ânion e a troca de carga.[38] Em teores menores de dopagem, o níquel está mais isolado e a configuração de vacância de oxigênio Ni-V_O-Nb prevalece sobre a Ni-V_O-Ni (Figura 95 em Anexo 8.3).[6] Esta configuração mais estável resulta em uma densidade de estados extra, dada pela contribuição do orbital d do Ni^{+2} coordenado octaedralmente e, como consequência disto, em um gap de energia menor. À medida que a concentração de níquel aumenta, a configuração Ni-Vo-Ni se torna mais comum e o espaçamento entre bandas de energia aumenta. Isto está em concordância para os valores obtidos na composição x = 0,3. Ainda, de acordo com os valores calculados e obtidos experimentalmente da literatura, (Tabela 37 em Anexo 8.3) a alteração na configuração Ni-V_O-Ni sobre Ni-V_O-Nb leva à ligeira redução no parâmetro de rede e volume da célula unitária.

Portanto, os resultados de medidas das propriedades ópticas mostram que há influência tanto do teor de dopante como da temperatura de sinterização sobre a propriedade óptica do KBNNO. A influência é decorrente da introdução do par de defeitos impureza de níquel e vacância de oxigênio e gera efeito no grau de covalência das ligações, no parâmetro de rede e volume da célula unitária, no tipo de configuração de vacância de oxigênio e no espaçamento entre bandas de energia. Há também influência da temperatura de sinterização sobre a divisão dos níveis de energias do Ni^{+2}, pois a ausência de um átomo de oxigênio de sua posição original afeta o octaedro de coordenação do Ni^{+2}, alterando assim o grau de distorção do sítio.

5.1.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS

5.1.5.1. COMPORTAMENTO FOTOVOLTAICO

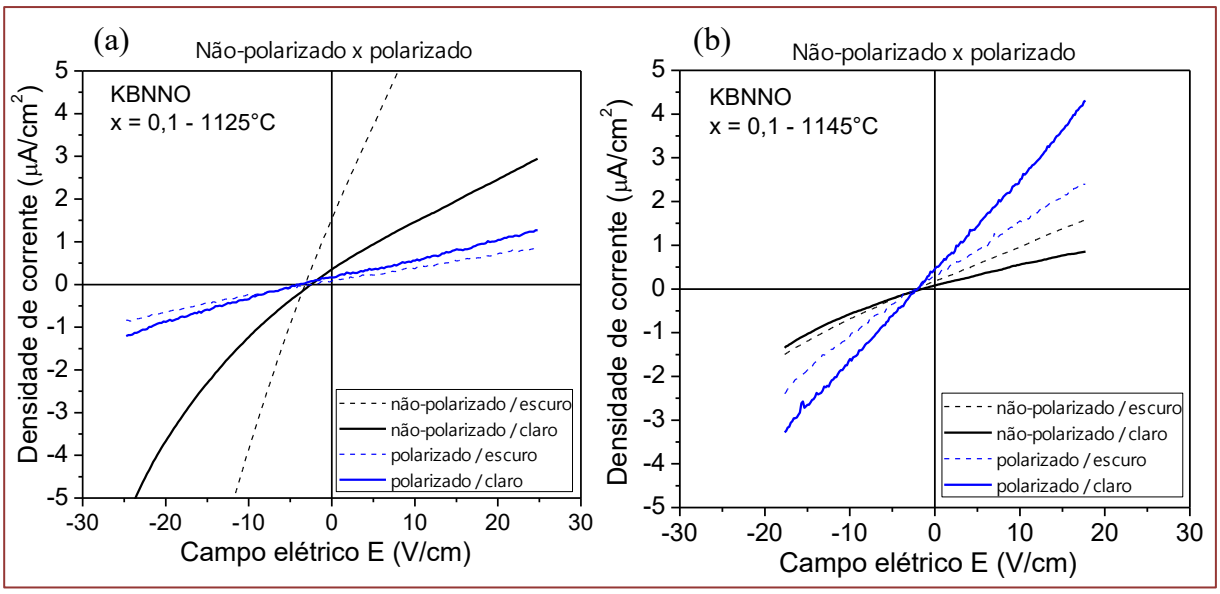
As medidas fotovoltaicas realizadas nas pastilhas cerâmicas de KBNNO não polarizadas e após polarização para as composições x = 0,1; 0,2 e 0,3 (em duas temperaturas de sinterização) são mostradas nas figuras 52 a 56. Obteve-se a resposta da densidade de corrente, sem iluminação (escuro) e sob iluminação (claro), em função do campo elétrico nas duas condições: não-polarizadas e polarizadas. Em relação às curvas da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) é interessante observar:

1) A curva preta tracejada é da amostra *não polarizada no escuro*. A densidade de corrente medida corresponde a uma corrente interna (*in-built current*) do material induzida pela fraca polarização intrínseca (*in-built puled*) detectada pelo Raman (nanoregiões polares).
2) A curva preta contínua é da amostra *não-polarizada sob iluminação (claro)*. A densidade de corrente medida corresponde à soma da corrente interna (*in-built current*) com a corrente fotoinduzida. Neste caso, os portadores de carga são fotogerados durante a iluminação e a corrente é induzida pela fraca polarização intrínseca (*in-built puled*).
3) A curva azul tracejada é da amostra *polarizada no escuro*. A corrente medida é a contribuição do alinhamento do eixo ferroelétrico através de polarização induzida e da polarização intrínseca.
4) A curva azul contínua é da amostra *polarizada sob iluminação*. Os portadores de carga são fotogerados durante a iluminação e a corrente é induzida pela polarização do eixo ferroelétrico. Analisando os resultados sob o mesmo prisma

utilizado na literatura, ou seja, comparativo entre as curvas das amostras: (i) polarizada e no escuro, (ii) polarizada negativamente e iluminada e (iii) polarizada positivamente e iluminada. Neste trabalho, a polarização foi feita somente em uma direção (positiva).

Na condição polarizada, as cerâmicas nas três composições (excetuando x = 0,2 - 1125 °C) apresentam aumento linear de magnitude da densidade de corrente e voltagem quando iluminadas (linha azul contínua), em comparação a amostra polarizada no escuro (linha azul tracejada), mostradas nas Figuras 52, 54 e 56.

Figura 52. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,1; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.



O resultado mostra que os portadores de carga são fotogerados ao iluminar o material dopado e que a polarização induzida permite a separação desses portadores.

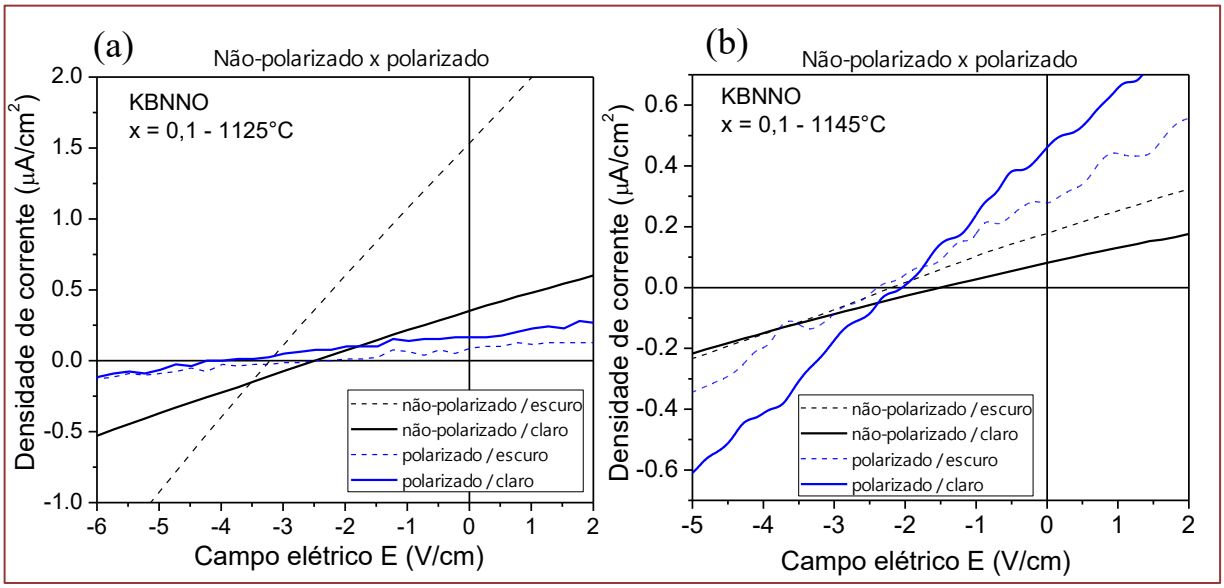
O efeito da temperatura de sinterização mostra diferentes comportamentos para cada composição. Para a composição x = 0,1 (Figuras 52 e 53, Tabela 21) observa-se um aumento da fotocorrente com a elevação da temperatura de sinterização. A redução no gap de energia leva a um aumento na densidade de corrente. Isto ocasiona absorção de faixa mais larga de comprimentos de onda aumentando o número de portadores fotogerados.

Tabela 21. Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,1.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ (μA/cm²)	$V_{c.a.}$/d (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
0,1 - 1125°C	98,50	3,886	58,68	3,02	0,16	2,48	0,10	0,04E-5
0,1 - 1145°C	98,98	3,952	61,73	2,81	0,47	2,05	0,28	0,07E-5

Nota: *a*: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}$/d: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão.

Figura 53. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,1; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.



A amostra x = 0,2 - 1125 °C apresentou-se condutiva e houve dificuldade em realizar a polarização devido à corrente de fuga apresentada durante o processo. Apresentou valores bem mais elevados que as demais amostras analisadas, com densidades de corrente até 300 μA/cm² (Figura 54 (a)). Esta amostra apresenta valor de densidade baixo e uma redução no comportamento dielétrico, que poderia ser responsável pelo comportamento condutivo apresentado. Devido a este comportamento anômalo, não foi possível avaliar comparativamente o efeito do aumento da temperatura de sinterização. Ao ser sinterizada em 1145 °C, a composição x = 0,2 apresenta comportamento fotovoltaico (Figura 54 (b)). Esta amostra apresentou valor menor de espaçamento entre bandas de energia e reflectância (Tabela 22). Apesar disso, comparativamente entre as composições, a amostra 0,1 apresenta maiores valores de densidade de corrente. Isso indica que o efeito fotovoltaico sofre influência de outros fatores além do espaçamento entre bandas de energia. A literatura mostra que a polarização da cerâmica, o tamanho de grão na microestrutura e a condutividade da cerâmica são alguns dos fatores que também podem influenciar a propriedade fotovoltaica.[65]

Figura 54. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.

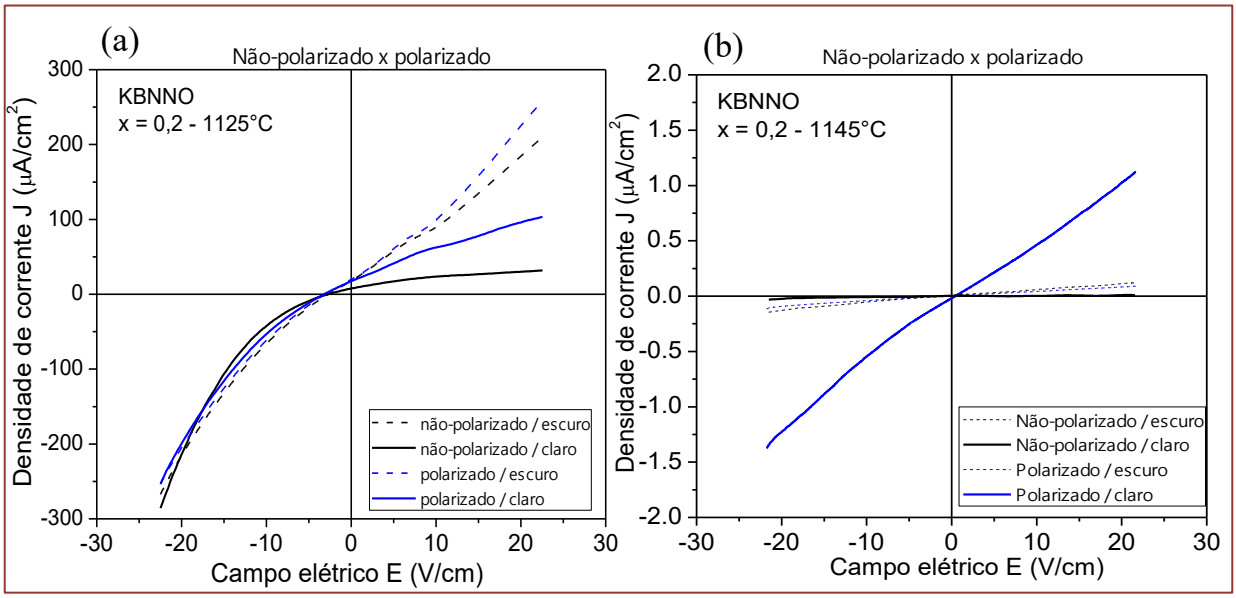
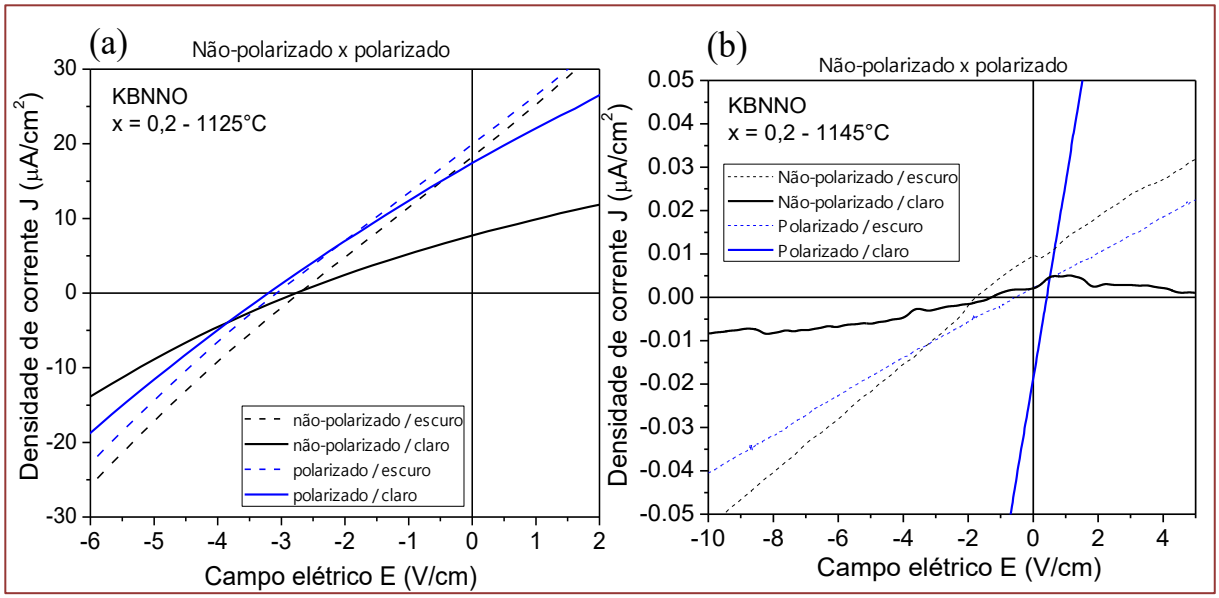


Tabela 22. Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,2.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ (μA/cm²)	$V_{c.a.}$ /d (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
0,2 - 1125°C	98,21	4,027	65,28	3,19	17,53	3,22	0,26	3,21E-5
0,2 - 1145°C	98,33	4,033	65,61	2,34	0,02	0,43	0,26	0,05E-5

Nota: a: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}$/d: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão.

Figura 55. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 0,2 sinterizada em (a) 1125 °C e (b) 1145 °C.



A composição x = 0,3 sinterizada a 1145 °C (Figura 56 (a)) apresentou comportamento anômalo semelhante às composições 0,1 e 0,2 sinterizadas em suas temperaturas inferiores. Houve uma redução da densidade de corrente após a polarização, porém com pequeno aumento em relação à corrente no escuro. Para a amostra x = 0,3, sinterizada a 1165 °C, (Figura 56 (b)) não foi observada a mesma mudança significativa como nas temperaturas de máxima densificação das outras duas composições (Tabela 23).

Figura 56. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para composição x = 0,3; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.

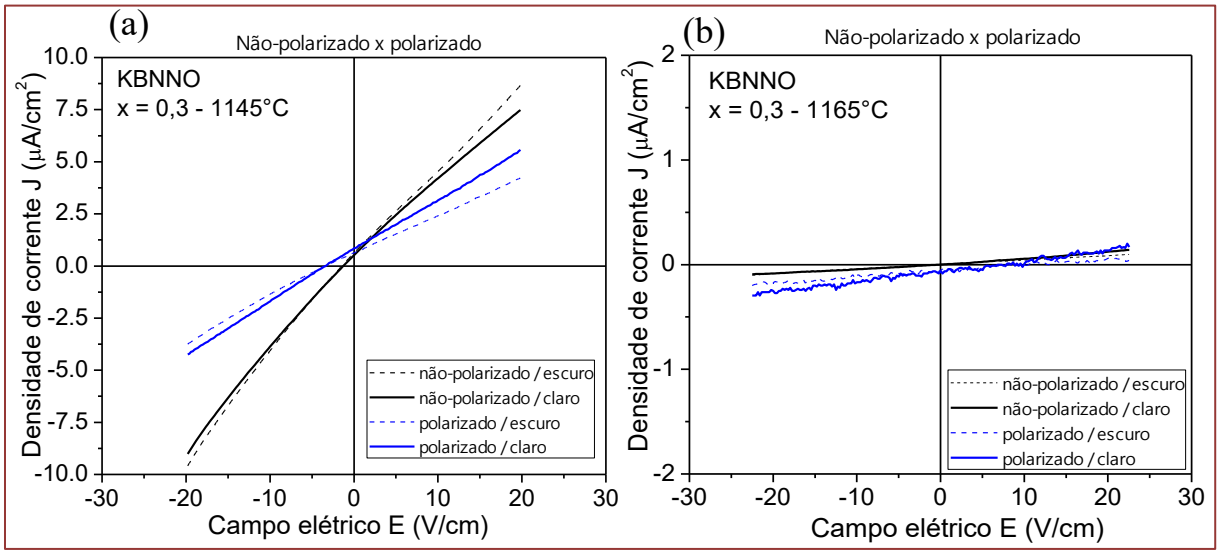
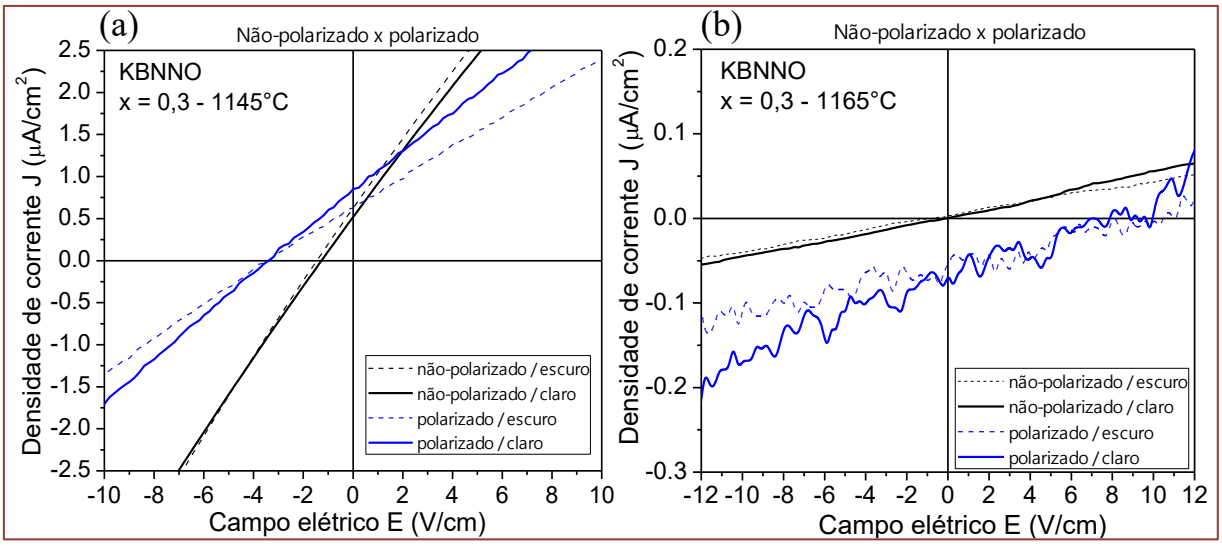


Tabela 23. Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,3.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ (μA/cm²)	$V_{c.a.}$/d (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
0,3 - 1145°C	97,71	3,996	63,78	3,07	0,85	3,43	0,25	0,18 E-5
0,3 - 1165°C	97,36	4,029	65,39	2,98	0,07	7,00	0,68	0,63 E-5

Nota: a: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}$/d: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão

Figura 57. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para composição x = 03,; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.



Os resultados das Figuras 58 e 59 indicam influência da temperatura de sinterização sobre o efeito fotovoltaico. As mudanças microestruturais, de densidade das pastilhas, bem como das propriedades dielétricas e ópticas, observadas nos resultados das seções e subseções anteriores, tem influência sobre o resultado final das medidas fotovoltaicas, como pode ser observado ao se comparar, para uma mesma composição, as curvas fotovoltaicas em duas temperaturas diferentes.

Além disso, como é possível observar no comparativo entre as amostras x = 0,1 a 0,3 em suas temperaturas superiores de sinterização (Figura 58), a concentração de Ni^{+2} também influencia o efeito fotovoltaico. A cerâmica KBNNO de composição x = 0,1 apresenta resposta fotovoltaica maior do que as demais amostras (Figura 58). A cerâmica de composição x = 0,2 apresentou valor intermediário e a composição x = 0,3 apresentou valor bem reduzido.

Figura 58. Comparativo da resposta fotovoltaica das cerâmicas de KBNNO polarizadas, nas três composições (x = 0,1; 0,2 e 0,3).

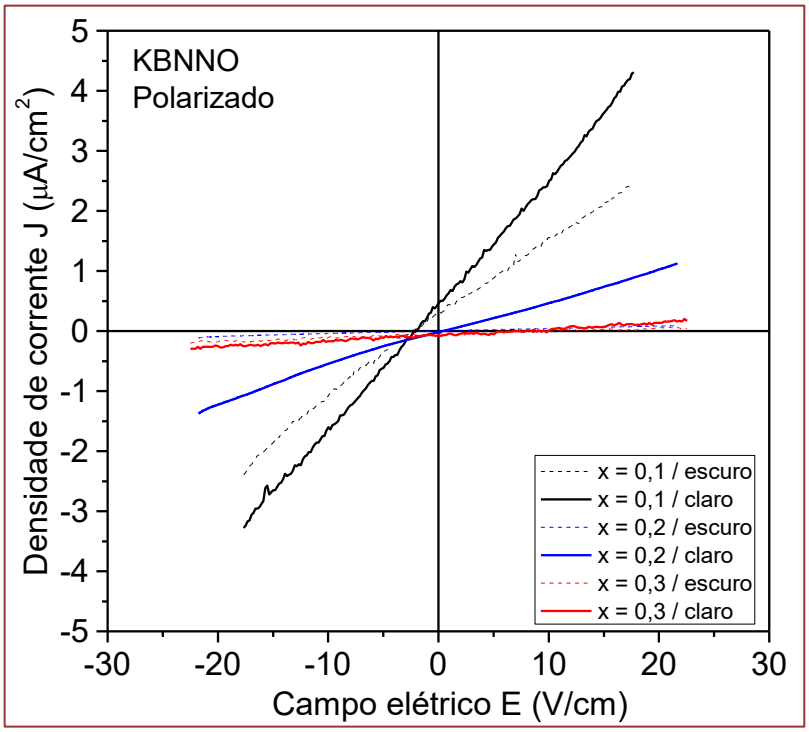


Figura 59. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos para cerâmicas polarizadas KBNNO nas composições (x = 0,1 – 0,3).

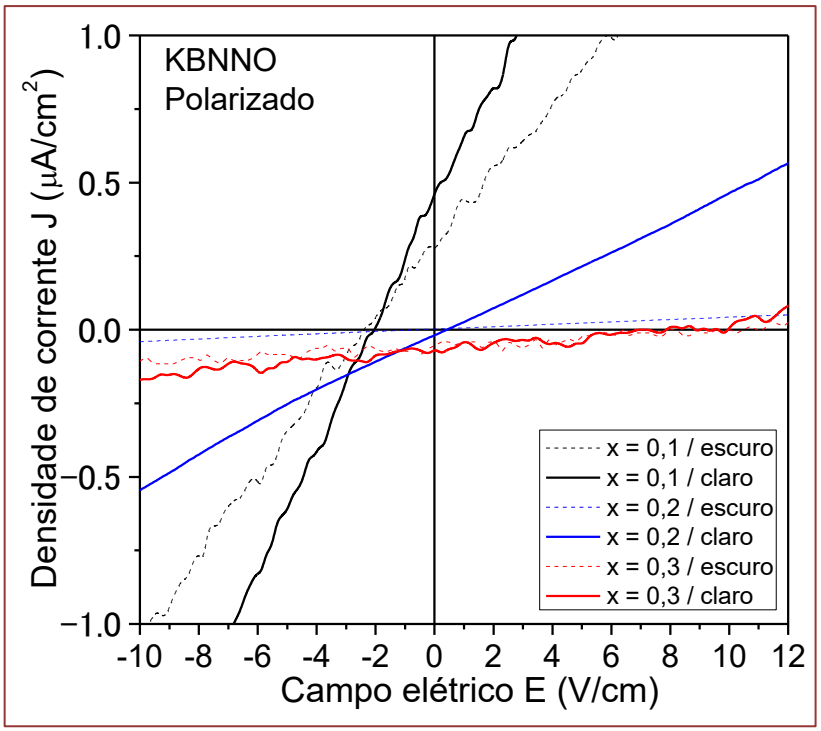


Tabela 24. Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas. x = 0,1 - 0,3.

Amostra	% *KBNNO*	*a* (Å)	V (Å)^3	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ (μA/cm^2)	$V_{c.a.}$/d (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
0,1 1145°C	98,98	3,952	61,73	2,81	0,47	2,05	0,28	0,07 E-5
0,2 1145°C	98,33	4,033	65,61	2,34	0.02	0,43	0.26	0,05 E-5
0,3 1165°C	97,36	4,029	65,39	2,98	0,07	7,00	0,68	0,63 E-5

Nota: *a*: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}$/d: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão.

5.1.6. RESUMO DO ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE DOPANTES BA^{+2}/NI^{+2} E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Em resumo, os resultados expostos nesta seção mostraram que foi possível sintetizar o material cerâmico $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$ nas três composições desejadas (com x = 0,1; 0,2 e 0,3) e, de acordo com o resultado da difratometria de raios X, o KBNNO sinterizado apresentou formação de fase perovskita de simetria cúbica e uma pequena fração de fase secundária NiO. O teor de dopante e da temperatura influenciam a quantidade de fase primária e secundária, o parâmetro de rede *a* e o volume da célula unitária. Não foi detectada transição de fase, característica em ferroelétricos, através das técnicas de dilatometria e medida dielétrica.

O KBNNO apresentou alteração em alguns modos vibracionais Raman característicos do $KNbO_3$, assim como o surgimento ou desaparecimento de outros modos, mostrando que a substituição do Nb^{+5} pelo Ni^{+2} e a mudança do teor afetam, principalmente, os modos relativos ao octaedro BO_6. O corpo cerâmico apresentou aumento da densidade à medida que a temperatura de sinterização foi elevada, até atingir temperatura a respectiva máxima, a partir da qual houve fusão dos corpos cerâmicos.

A composição com teor intermediário de dopante (x = 0,2) mostrou resultado mais elevado de densificação do corpo cerâmico. A microscopia eletrônica mostrou que a densificação das cerâmicas é acompanhada de mudança significativa na microestrutura cerâmica em relação à variação do tamanho do grão e redução de porosidade. A presença do elemento de transição níquel altera completamente a característica de reflectância (e absorbância) do material, em comparação à sua matriz $KNbO_3$. A introdução de Ni^{2+} criou bandas extras, permitindo absorção de luz na região do visível e infravermelho. Houve redução do espaçamento entre bandas de energia, originalmente dado pela transição entre os orbitais O-2*p* e Nb-4*d*, de 3,4 eV para valores em torno de 2,0 eV. A temperatura de sinterização influenciou a propriedade óptica mostrando comportamento um tanto irregular em cerâmicas com densificação mais baixa. Teores elevados de dopantes não mostraram melhor comportamento fotovoltaico, pelo contrário, a cerâmica de composição mais baixa mostrou um comportamento fotovoltaico melhor em sua temperatura de sinterização mais alta. O campo elétrico interno presente na cerâmica não polarizada mostrou ser eficiente na separação de cargas fotogeradas. Todavia, o efeito pode ser potencializado após processo de polarização macroscópica.

Os resultados mostraram uma relação entre a temperatura de sinterização e o teor de dopantes com o efeito fotovoltaico. Essa relação é observada nas variações de parâmetro de rede e volume da célula unitária que, em uma última análise, são um reflexo da introdução do dopante e da formação de vacância de oxigênio na rede do KBNNO, mostrando uma correlação entre parâmetros da estrutura cristalina e defeitos com a propriedade óptica. O espaçamento entre bandas de energia mostrou relação inversa com a fotocorrente gerada, para composição com baixo teor de dopante. Entretanto, conforme o teor de dopante se eleva, a relação entre os dois parâmetros não é tão clara, indicando que, possivelmente, outros fatores, além do espaçamento entre bandas de energia, interferem no efeito fotovoltaico.

5.2. ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

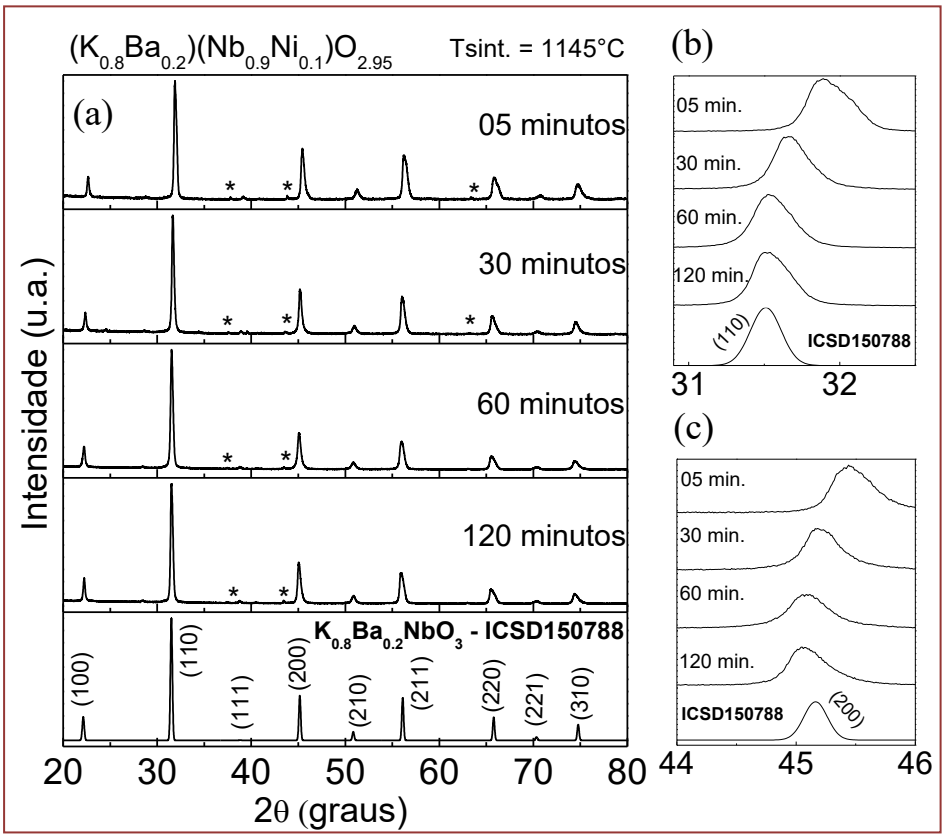
Nesta seção são mostrados os resultados do estudo da influência do tempo de permanência em sinterização (*dwell time*) para uma mesma composição (x = 0,2) e temperatura de sinterização (1145 °C), realizado em paralelo ao estudo de teores de dopantes e temperatura de sinterização, anteriormente apresentados.

5.2.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

5.2.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS PASTILHAS CERÂMICAS

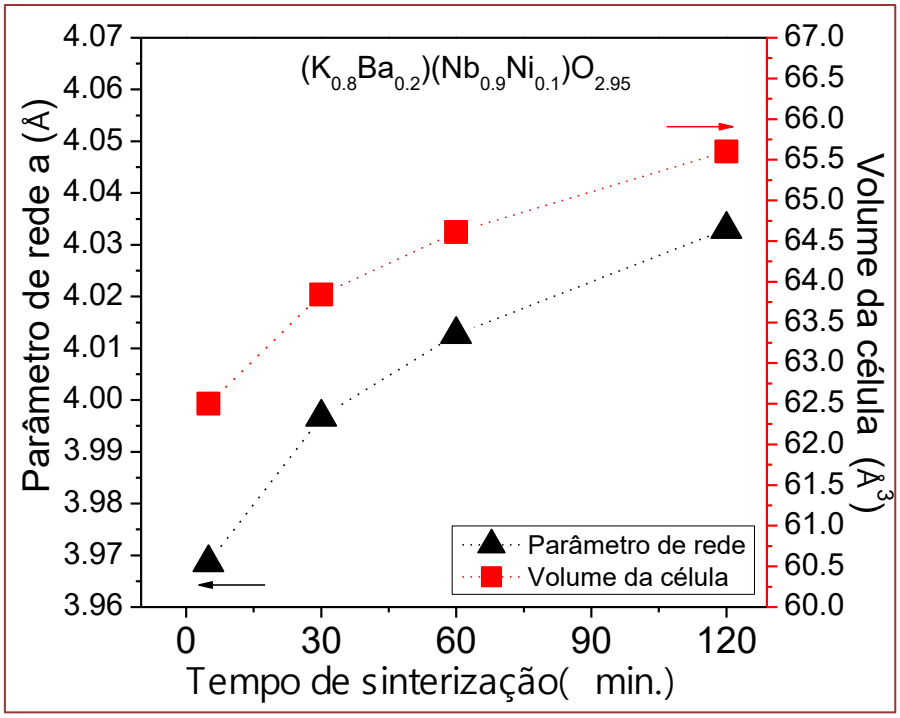
Os padrões de difração de raios X das cerâmicas KBNNO, mostrados na Figura 60 (a), foram indexados como fase primária perovskita com picos de difração correspondentes aos ângulos 22°, 32°, 45°, 56° e 65° e fase secundária NiO (2θ = 37° e 43°). Para tempos de sinterização de cinco e trinta minutos também há a presença de pico correspondente ao NiO em 2θ = 63°.

Figura 60. (a) Padrões de difração das cerâmicas KBNNO em função do tempo de sinterização (05, 30, 60 e 120 minutos), para composição x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145°C. Padrões aumentados em torno de (b) 2θ = 31 - 32° e (c) 2θ = 44 - 46°.



Os padrões aumentados em 2θ = 31° - 32° e 44° - 46° (Figura 60 (b) e (c)) mostram deslocamento dos picos de difração para a esquerda, à medida que aumenta o tempo de sinterização. Para o tempo de 5 e 30 minutos, os picos encontram-se deslocados à direita em relação ao plano (110) e (220), indicando que a cristalização da perovskita ainda não está completa. A partir de sessenta minutos de sinterização, o pico de difração encontra-se em posições concordantes com os planos de reflexão de Bragg (110) e (200) referentes à perovskita cúbica. Esse deslocamento dos picos sem significativa mudança no formato indica que há uma deformação uniforme na rede cristalina. O parâmetro de rede *a* e o volume da célula unitária (Figura 61) aumentam progressivamente, conforme evolui o tempo de sinterização. Os valores calculados obtidos foram de 3,968 Å e 62,50 $Å^3$ para 5 minutos até 4,033 Å e 65,60 $Å^3$ para 120 minutos de sinterização (Tabela 25). Há diminuição do teor de fase secundária NiO encontrado na cerâmica à medida que o tempo de sinterização é maior, indicando que a reação de formação do KBNNO prossegue através do consumo do precursor óxido de níquel.

Figura 61. Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com o tempo de sinterização. KBNNO x = 0,2 com temperatura de sinterização de 1145°C.



Os estudos da literatura sobre o efeito do tempo de sinterização, nas propriedades de cerâmicas ferroelétricas, mostram comportamentos semelhantes: Cheng e colaboradores, em seu estudo com niobato de potássio e sódio com lantânio e ferro (KNN-LF),[71] Manothan e colaboradores no trabalho com titanato de bismuto e sódio (BNT),[72] e Patel e colaboradores no estudo com titanato de cálcio dopado com cobre,[73] relataram aumento na intensidade e deslocamento da posição dos picos de difração, bem como aumento da distância interatômica da perovskita pseudocúbica formada, à medida que se aumenta o tempo de sinterização.

O aumento do parâmetro de rede e volume da célula unitária está relacionado à concentração de oxigênio na estrutura da perovskita. Estudos sobre o efeito das vacâncias de oxigênio, em compostos com múltiplos estados de valência no sítio B, demostram que há aumento do parâmetro de rede, conforme se aumenta o número de vacâncias de oxigênio.[11,12,73] De acordo com a literatura, as vacâncias de oxigênio afetam a distância com o átomo vizinho mais próximo através da redução da força atrativa de Coulomb, resultando em um aumento do parâmetro de rede.[12] Dessa forma, o aumento no tempo de sinterização leva a formação de um número maior de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, aumento do parâmetro de rede e volume da célula cristalina.

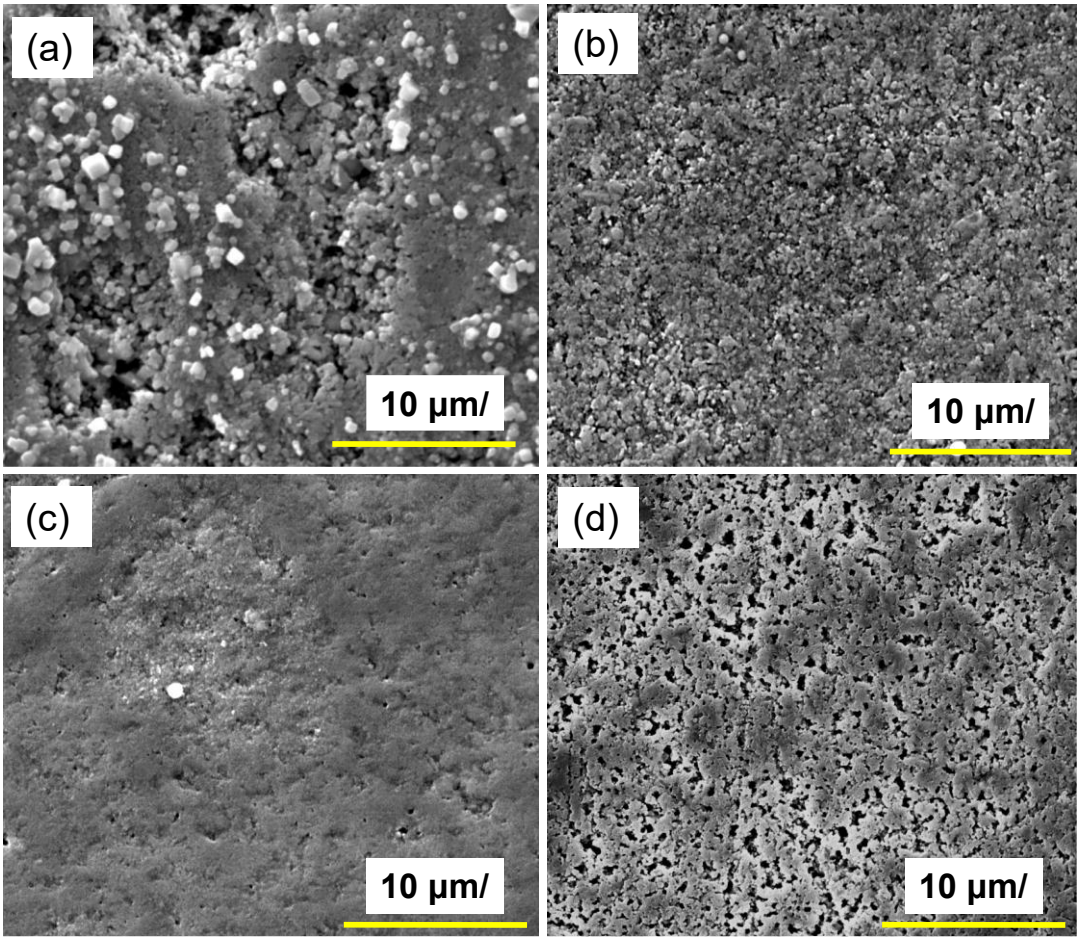
Tabela 25. Porcentagem de fase perovskita, fase secundária (NiO), parâmetro de rede (a) e volume da célula unitária da composição x = 0,2 para diferentes tempos de sinterização.

Tempo de sinterização (minutos)	Fase KBNNO (%)	NiO (%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula $(Å)^3$
5	97,15	2,85	3,968	62,50
30	97,88	2,12	3,996	63,84
60	98,11	1,89	4,012	64,61
120	98,33	1,67	4,033	65,60

5.2.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS CERÂMICAS

As microscopias das superfícies cerâmicas (Figura 62 (a)-(d)) mostram a evolução da microestrutura da cerâmica KBNNO com o tempo de sinterização. Na Figura 62 (a), a pastilha sinterizada por 5 (cinco) minutos apresenta distribuição bimodal de tamanho de grãos, variando entre 1 à 1,5 μm para grãos maiores e, em sua maioria, composta de grãos submicrométricos (abaixo de 1 μm) e presença de grande porosidade. Há redução do tamanho dos grãos a partir do tempo de sinterização de 30 minutos, em (b), e diminuição da porosidade levando à maior densificação da cerâmica. A partir de 120 minutos do tempo de sinterização, em (d), observa-se ligeiro crescimento do tamanho de grão, em relação ao tempo de 30 minutos, com a presença de poros entre os grãos. De acordo com a fenomenologia da cinética de crescimento de grão, o aumento do tempo de sinterização leva a um crescimento do tamanho do grão; isto indica que, possivelmente, o processo é controlado por difusão no contorno de grão.[74,75]

Figura 62. Micrografia das superfícies cerâmicas com tempo de sinterização de (a) 05 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos e (120) minutos. Composição KBNNO com x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145°C. Magnificação 10.000 x.



5.2.1.3. DENSIDADES DAS PASTILHAS CERÂMICAS

Os resultados de densidades relativas e absolutas, apresentados na Figura 63, mostram que há aumento progressivo da densificação das pastilhas conforme aumenta o tempo de sinterização, atingindo seu máximo em 120 minutos. A densidade apresenta valores variando entre 3,1 g/cm^3 (60,6 %), para cinco minutos de sinterização, e 4,8 g/cm^3 (93,0 %) para tempo de sinterização de 120 minutos pelo método geométrico e de 3,4 g/cm^3 (66,4 %) a 4,9 g/cm^3 (95,6 %) através do método de Arquimedes (Tabela 26).

Figura 63. Densidades relativas e absolutas das pastilhas cerâmicas em função do tempo de sinterização (5, 30, 60 e 120 minutos). Método geométrico e Arquimedes. Sinterização a 1145 °C.

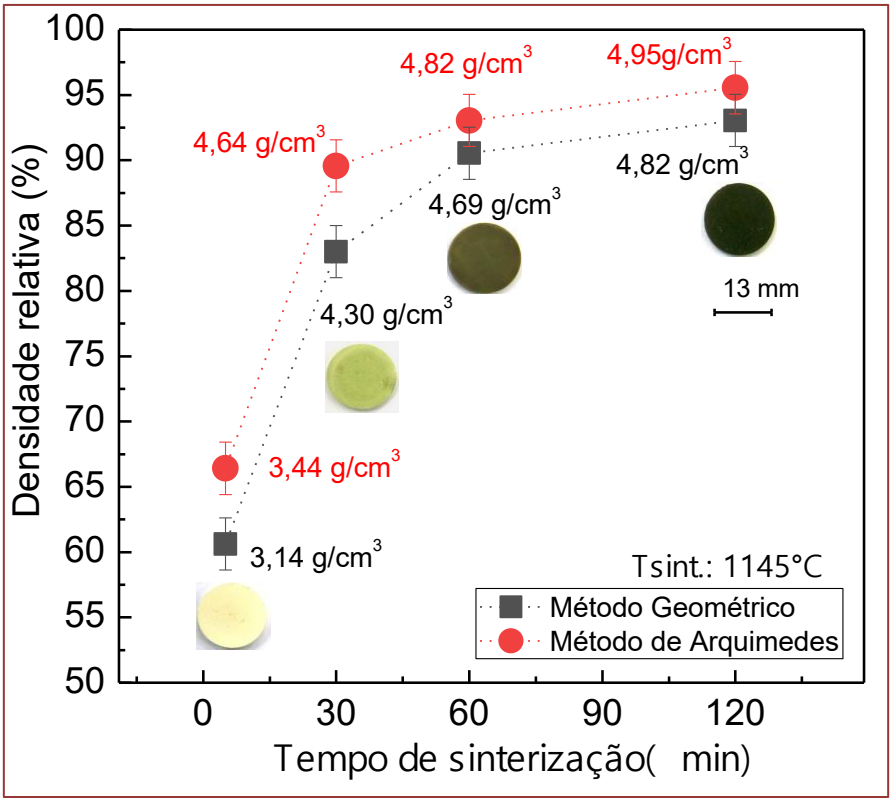


Tabela 26. Densidades (D) relativas e geométricas das cerâmicas para diferentes tempos de sinterização. Tsint.: 1145 °C. Métodos de Arquimedes e geométrico.

Amostra	Método Geométrico		Método Arquimedes	
	D absoluta (g/cm³)	D relativa (%)	D absoluta (g/cm³)	D relativa (%)
5 min.	3,14	60,6	3,44	66,4
30 min.	4,30	83,0	4,64	89,6
60 min.	4,69	90,5	4,82	93,0
120 min.	4,82	93,0	4,95	95,6

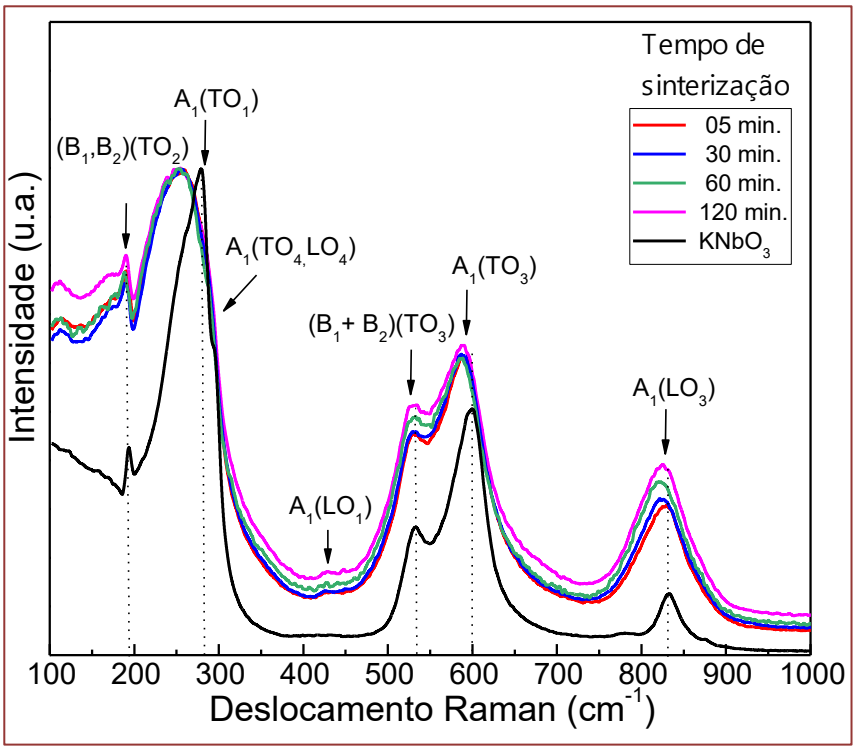
Estudo do efeito do tempo de sinterização sobre as propriedades de cerâmicas à base de niobato de potássio e sódio, dopado com elemento de transição, mostram que há aumento da densidade absoluta, para tempos de sinterização cada vez maiores, em decorrência da redução da porosidade da cerâmica.[71] Há mudança na cor de queima das cerâmicas de KBNNO dentro do intervalo de tempo de sinterização, indicando que a propriedade óptica sofre influência não somente da temperatura de sinterização, como

discutido em 5.1.1.5, mas também do tempo de sinterização. A coloração das cerâmicas evolui de levemente amarelada para o tempo de cinco minutos, verde claro para trinta minutos de sinterização, passando para verde-marrom em sessenta minutos e verde-escuro em 120 minutos.

5.2.1.4. ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RAMAN

Os espectros de espalhamento Raman das amostras $KNbO_3$ e KBNNO para os diferentes tempos de sinterização (5, 30, 60 e 120 minutos) são mostrados na Figura 64. É possível observar o mesmo deslocamento dos modos Raman das amostras KBNNO que aparecem em comprimento de ondas ligeiramente menor relativamente ao KNO, sugerindo mudança estrutural.

Figura 64. Espectros de espalhamento Raman para diferentes tempos de sinterização das cerâmicas KBNNO com composição x = 0,2 e temperatura de sinterização de 1145°C.



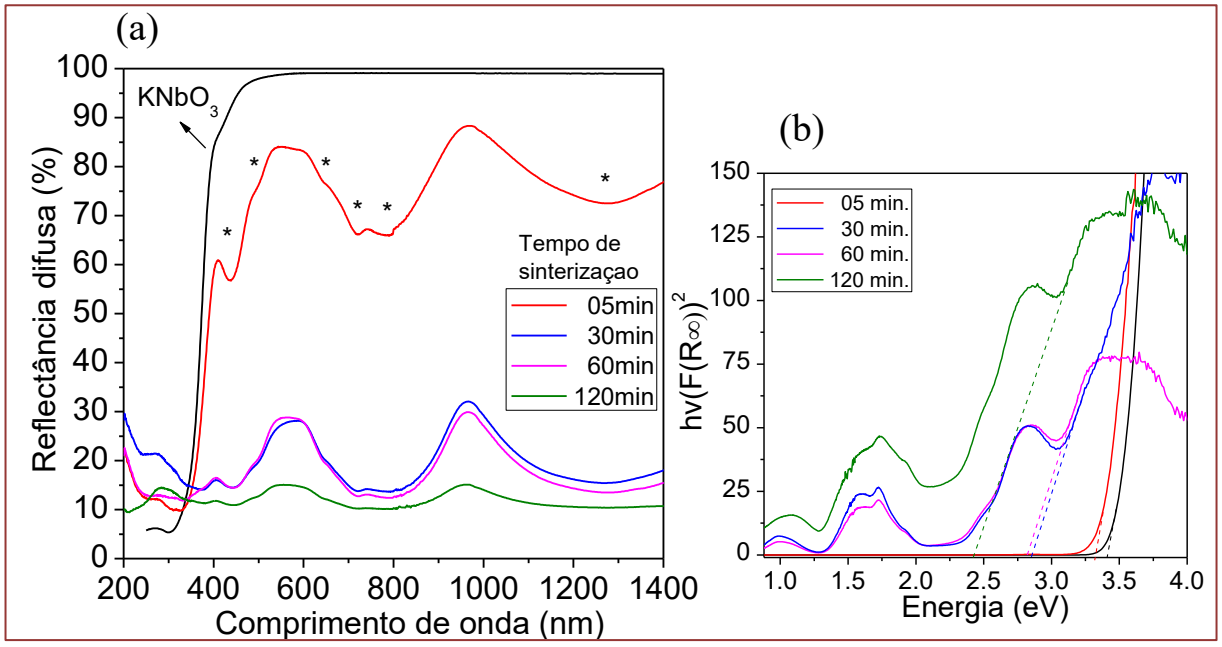
Há um aumento na intensidade relativa entre os modos $(B_1,B_2)(TO_3)$ em ≈ 535 cm^{-1}, $A_1(TO_3)$ em ≈ 600 cm^{-1} e $A_1(LO_3)$ em ≈ 835 cm^{-1}, conforme aumenta o tempo de sinterização da amostra KBNNO. O aumento na intensidade e alargamento no modo em $A_1(LO_3)$ em ≈ 835 cm^{-1} corresponde à substituição efetiva do Ni^{+2} nos sítios B; enquanto o aumento no modo $A_1(TO_3)$ em ≈ 600 cm^{-1} corresponde a deformação do octaedro BO_6 devido a presença do Ni^{+2}.[70]

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.2.2.1. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E CURVAS DE TAUC

A reflectância difusa para a composição x = 0,2, sinterizada em diferentes tempos de sinterização (Figura 65) mostra as mesmas estruturas de bandas de absorção (vales) encontrados na subsecção 5.1.4.1 em ≈445 nm, ≈488 nm, ≈650 nm, ≈723 nm, ≈793 nm e ≈1272 nm. Além disso, semelhante ao que ocorre para diferentes temperaturas, a intensidade espectral também aumenta gradualmente com o tempo de sinterização.

Figura 65. (a) Espectros de reflectância difusa nas faixas do UV/VIS/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto das cerâmicas KBNNO. Composição x = 0,2, sinterizada na temperatura de 1145°C e tempo de sinterização variando entre 05 a 120 minutos.



Os valores da Tabela 27 mostram uma dependência do tempo de sinterização com o gap de energia. Os valores do gap de energia obtidos pela extrapolação das linhas no tempo de sinterização de 5, 30, 60 e 120 minutos foram de, respectivamente, 3,32; 2,85; 2,80 e 2,42 eV. O aumento no tempo de sinterização leva a introdução de maior número de átomos de níquel e vacâncias de oxigênio na estrutura da perovskita e, consequentemente, aumento do parâmetro de rede e volume da célula cristalina.

Tabela 27. Dependência do espaçamento entre bandas de energia com o parâmetro de rede *a* e volume da célula unitária V para as composições x = 0,1 – 0,3 em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	*% KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)
5 minutos	97,15	3,968	62,50	3,32
30 minutos	97,88	3,996	63,84	2,85
60 minutos	98,11	4,012	64,61	2,80
120 minutos	98,33	4,033	65,60	2,34

Nota: *a*: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia.

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS

As medidas fotovoltaicas realizadas nas pastilhas cerâmicas de KBNNO não polarizadas e após polarização para tempos de sinterização diferentes são mostradas nas Figuras 66 e 67. As amostras já apresentam corrente quando não estão sob iluminação (escuro). Isso ocorre tanto para a condição não polarizada como polarizada, indicando a ação de polarização no mecanismo de indução de corrente no escuro. Na condição não polarizada, a polarização é intrínseca ao material. Na condição polarizada, a ação de corrente no escuro ocorre por meio do alinhamento do eixo ferroelétrico pela polarização externa.

Todas as amostras apresentaram comportamento fotovoltaico (Figura 68) e aumento da magnitude da densidade de corrente ao serem iluminadas (curvas azuis), indicando que as cerâmicas apresentam o mecanismo de absorção de fótons, geração de portadores e separação de cargas. A fotocorrente é induzida pela polarização externa. Entretanto, a dependência do tempo de sinterização e densidade de corrente não é crescente, (Tabela 28), apesar da redução do gap de energia, anteriormente analisado.

Tabela 28. Parâmetros fotovoltaicos das composições KBNNO com tempos de sinterização de 5, 30, 60 e 120 minutos.

Amostra	*% KBNNO*	*a* (Å)	*V* (Å)³	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ (μA/cm²)	$V_{c.a.}$/d (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
5 min.	97,15	3,968	62,50	3,32	0,16	3,92	0,10	0,05 E-5
30 min.	97,88	3,996	63,84	2,85	0,10	1,66	0,23	0,63 E-5
60 min.	98,11	4,012	64,61	2,80	0,10	1,57	0,21	0,04 E-5
120 min.	98,33	4,033	65,60	2,34	0,02	0,43	0,26	0,05 E-5

Nota: *a*: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}$/d: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão.

Figura 66. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO não polarizada versus polarizada para cerâmica KBNNO x = 0,2 sinterizada em 1145°C com tempos de sinterização de: (a) 5 min. (b) 30 min. (c) 60 min. e (d) 120 min.

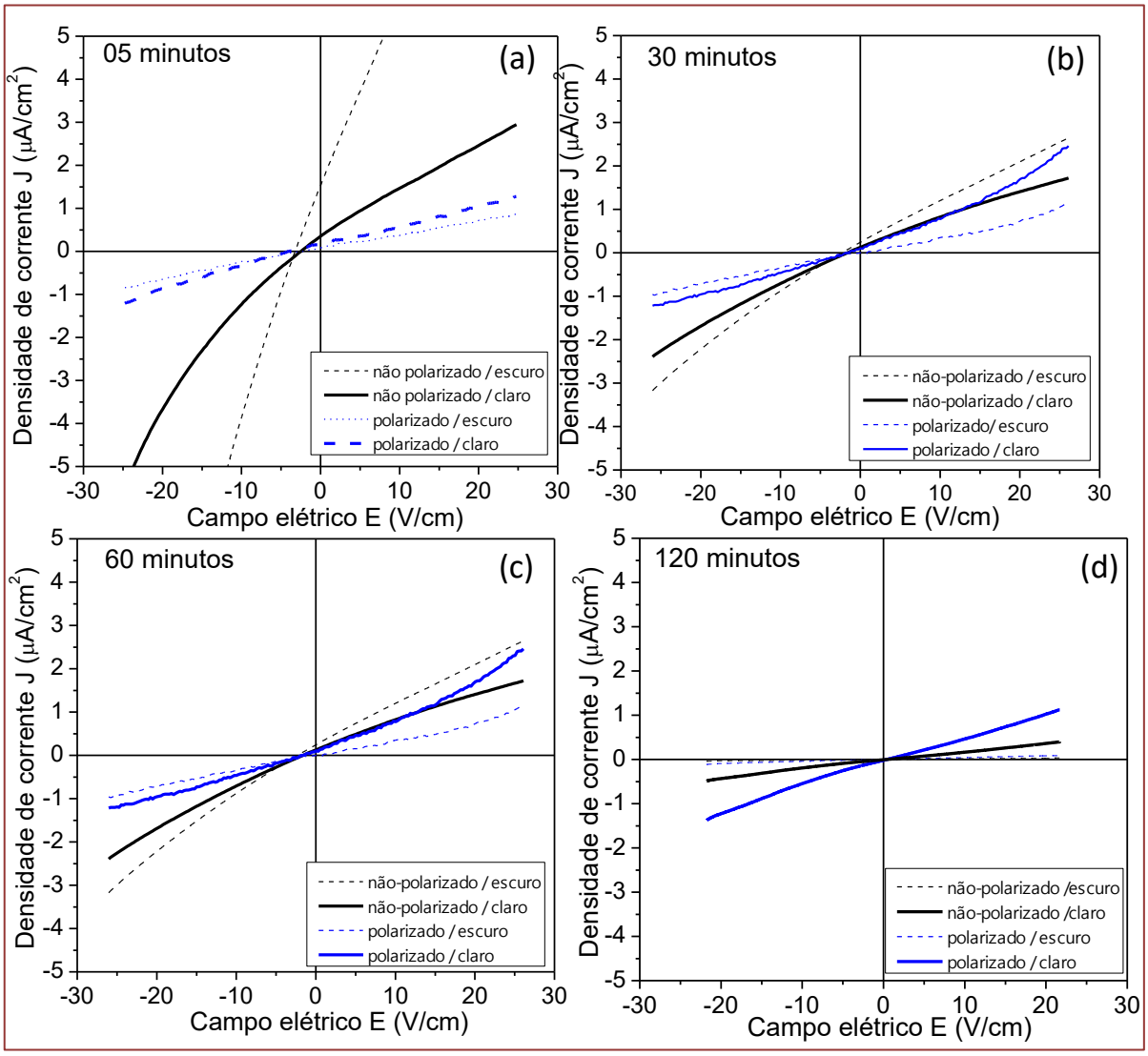


Figura 67. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizada versus polarizada para KBNNO x = 0,2 sinterizada em 1145°C com tempos de sinterização de: (a) 5 min. (b) 30 min. (c) 60 min. e (d) 120 min.

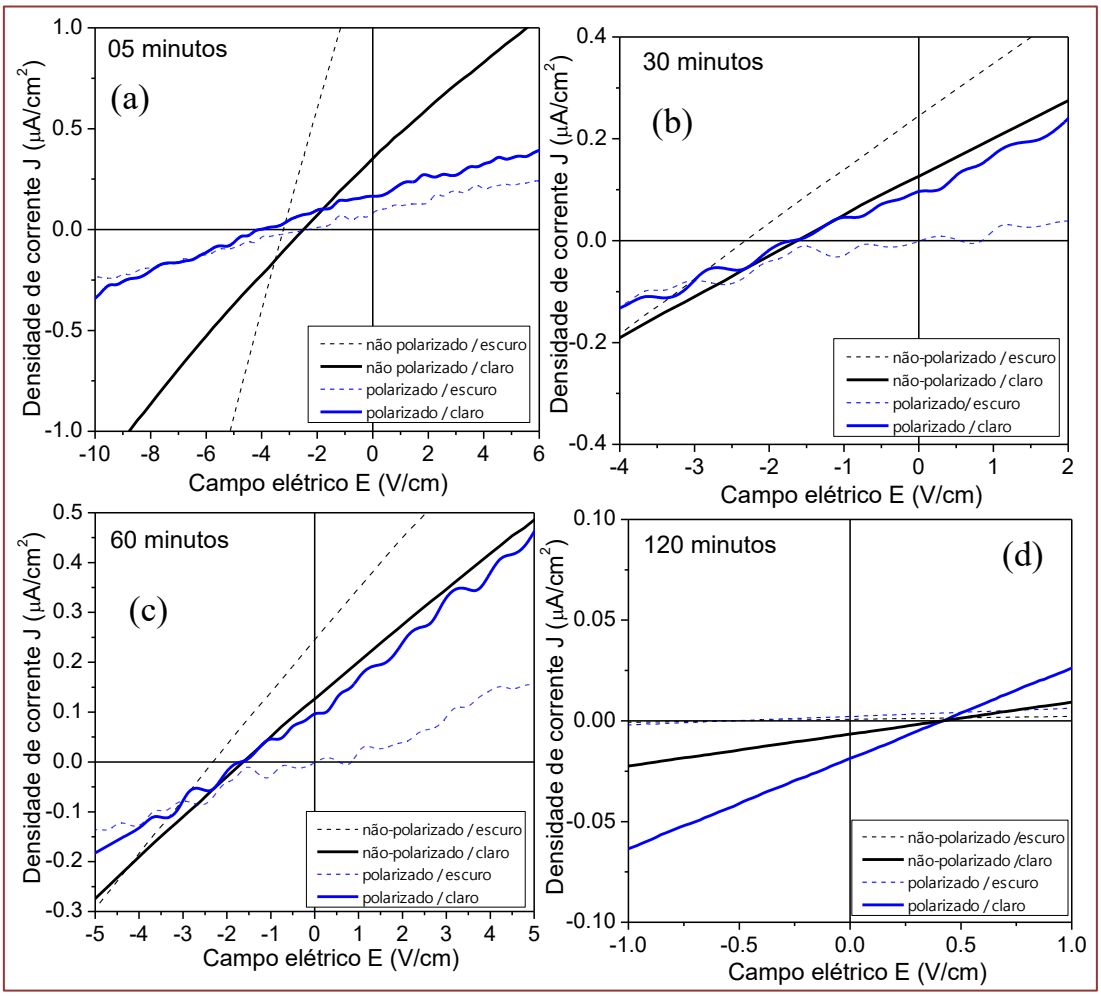
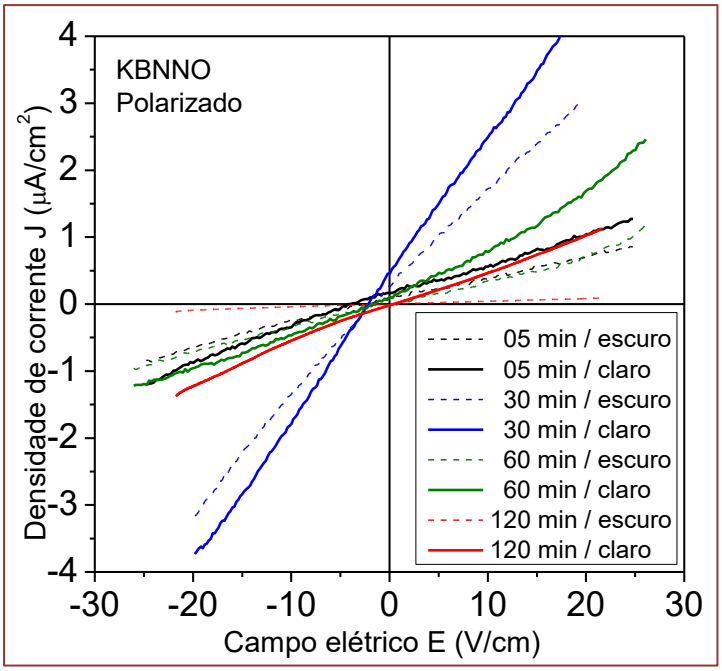


Figura 68. Comparativo da resposta fotovoltaica das cerâmicas de KBNNO polarizadas, nas três composições (x = 0,1; 0,2 e 0,3).



5.2.4. RESUMO DO ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

Em resumo, os resultados expostos nesta seção mostraram que há influência do tempo de sinterização sobre as propriedades analisadas. Conforme aumenta o tempo de sinterização há maior cristalização da fase perovskita e introdução de níquel na rede, como mostra a redução da fase NiO residual proporcional ao tempo de sinterização. Há aumento no parâmetro de rede *a* e no volume da célula unitária, devido ao maior teor do par níquel – vacância de oxigênio na estrutura do KBNNO, indicando dependência da reação com o tempo de exposição à temperatura, possivelmente através de um processo difusivo. A densificação das pastilhas aumenta à medida que o tempo de sinterização aumenta, com redução da porosidade e ligeiro aumento no tamanho do grão da microestrutura. A mudança de coloração da pastilha cerâmica é um indicativo da influência do tempo de sinterização sobre a propriedade óptica: há aumento da intensidade e alargamento de modos vibratórios Raman específicos - correspondentes à substituição do Ni^{+2} nos sítios B e a deformação do octaedro BO_6 na presença do Ni^{+2} – à medida que aumenta o tempo de sinterização. O gap entre bandas de energia de condução e valência diminui à medida que eleva o tempo de sinterização. Ao que indicam os resultados e a literatura, tal processo ocorre devido à introdução de um número maior de vacâncias de oxigênio. Valores intermediários de tempo de sinterização (30 e 60 minutos) apresentaram maiores valores de densidade de corrente em curto circuito, indicando que há influência de outros fatores além do gap óptico no efeito fotovoltaico e que é necessário considerar o tempo correto de sinterização quando se deseja maximizar o efeito fotovoltaico.

5.3. ESTUDO DO EFEITO DAS FASES DO PRECURSOR NB_2O_5

Finalizando os estudos propostos em Métodos, nesta seção são apresentados os resultados dos efeitos das duas diferentes fases do Nb_2O_5, monoclínica e ortorrômbica, sobre as propriedades físicas do KBNNO.

5.3.1. PÓS PRECURSORES NB_2O_5 MONOCLÍNICO E ORTORRÔMBICO

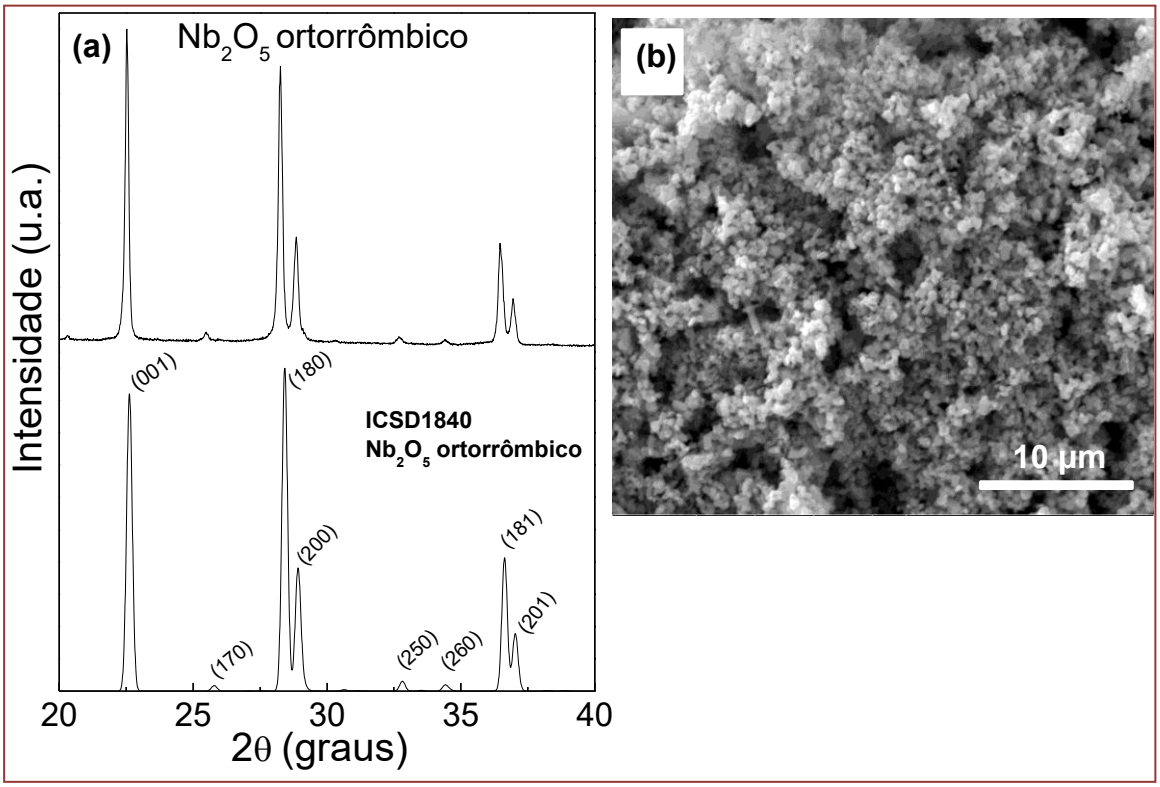
5.3.1.1. DRX E MEV DOS PÓS PRECURSORES NB_2O_5

Os difratogramas dos pós percursores dos óxidos de nióbio (Nb_2O_5) mostrados na Figura 69 (a) e 71 (a) foram indexados, respectivamente como Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica e grupo espacial (*Pbam*), representado na Figura 70 (b) e como Nb_2O_5 com simetria monoclínica e grupo espacial (*P12/m1*) (Figura 70 (a)). Os picos de difração estão em concordância com os planos exibidos pelos padrões encontrados na base de dados ICSD.[49,50] O óxido de nióbio monoclínico apresenta picos de difração exclusivamente de simetria monoclínica, em concordância com a literatura que mostra a irreversibilidade do Nb_2O_5 monoclínico quando obtido por tratamento térmico a partir de 850°C.[77]

As micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura mostram a morfologia e a distribuição de tamanhos de partículas dos dois precursores (Figura 69 (b) e Figura 71 (b)). É possível observar na Figura 69 (b) que o óxido de nióbio apresenta escala submicrométrica, com a maioria das partículas em dimensões abaixo de 1 micrômetro.

Apesar da diferença no tamanho de partículas entre os precursores iniciais, e do conhecimento da influência direta deste fator nas propriedades e características das cerâmicas, notadamente na microestrutura, na densidade a verde e após a sinterização, optou-se por não realizar a moagem do precursor monoclínico. Apesar desta diferença possivelmente introduzir variável indesejada ao estudo, como diferentes tamanhos de grãos em relação ao outro óxido de nióbio utilizado, esta escolha foi feita com base na premissa de que o estudo seria feito em dois precursores com fases completamente diferentes. A literatura mostra que há o surgimento de fase ortorrômbica (em teor próximo a 47 %) em óxido de nióbio, originalmente monoclínico, após moagem em moinho planetário durante quatro horas.[54]

Figura 69. (a) Difratograma de raios X e (bMicrografia do pó precursor Nb_2O_5 ortorrômbico.



Fonte: ICSD (2018).[50]

Figura 70. (a) Representação das estruturas cristalinas com octaedros de coordenação do Nb_2O_5 (a) monoclínico e (b) ortorrômbico.

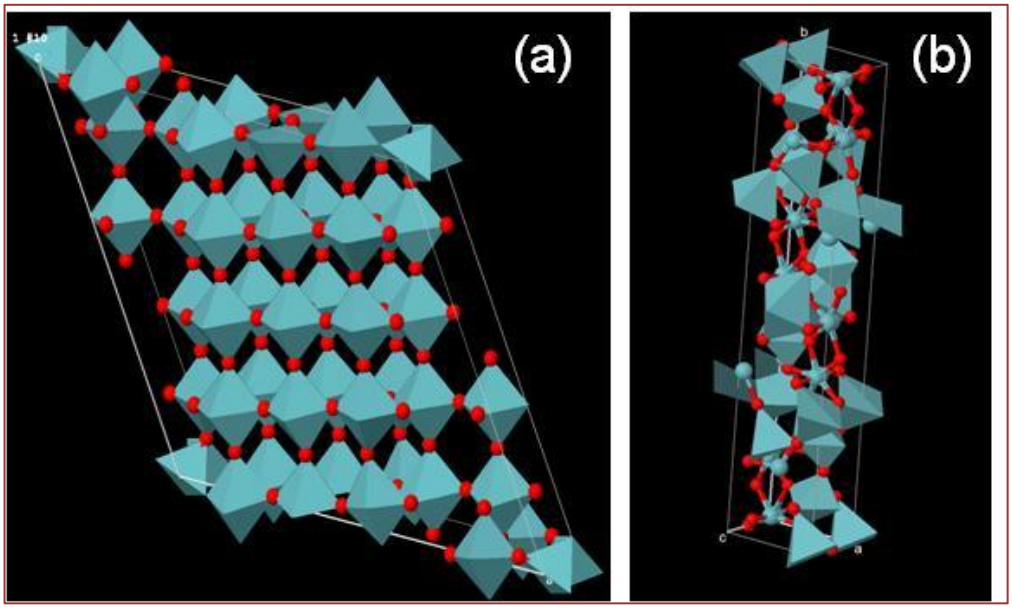
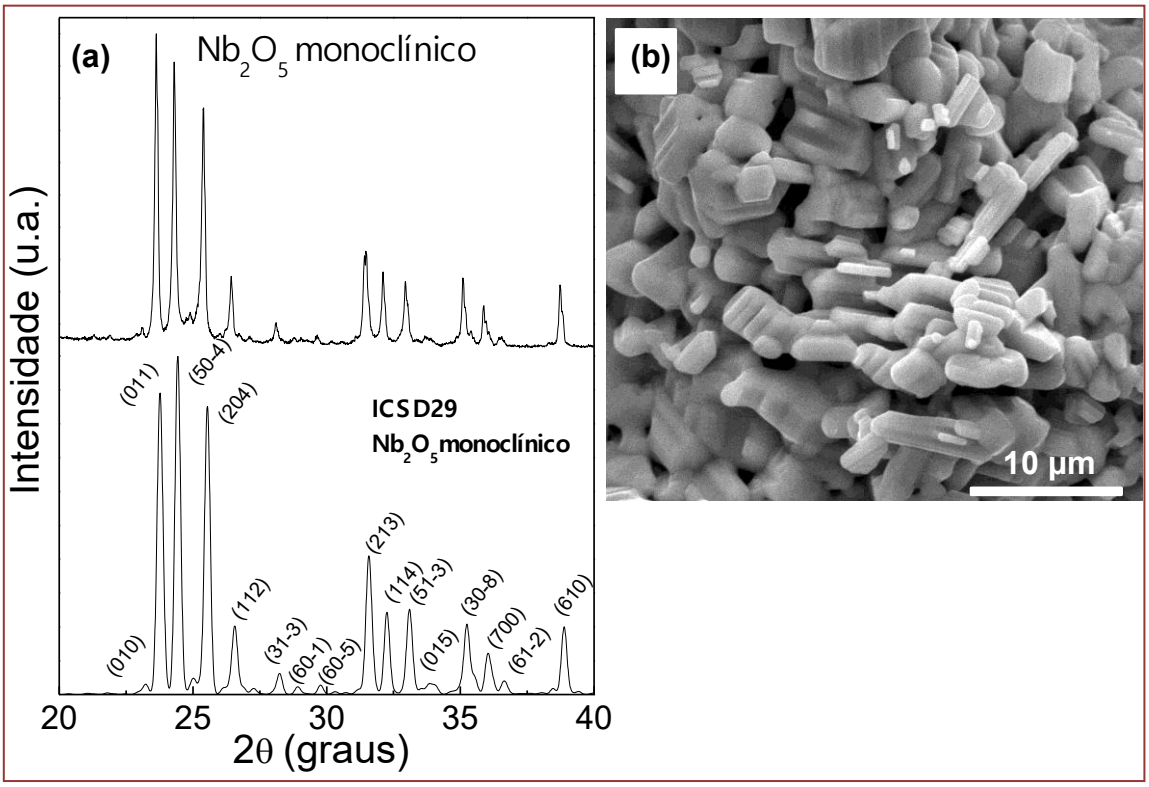


Figura 71. (a) Difratograma de raios X e (b) Micrografia do pó precursor Nb_2O_5 monoclínico.



5.3.2. ESTUDO DA CALCINAÇÃO

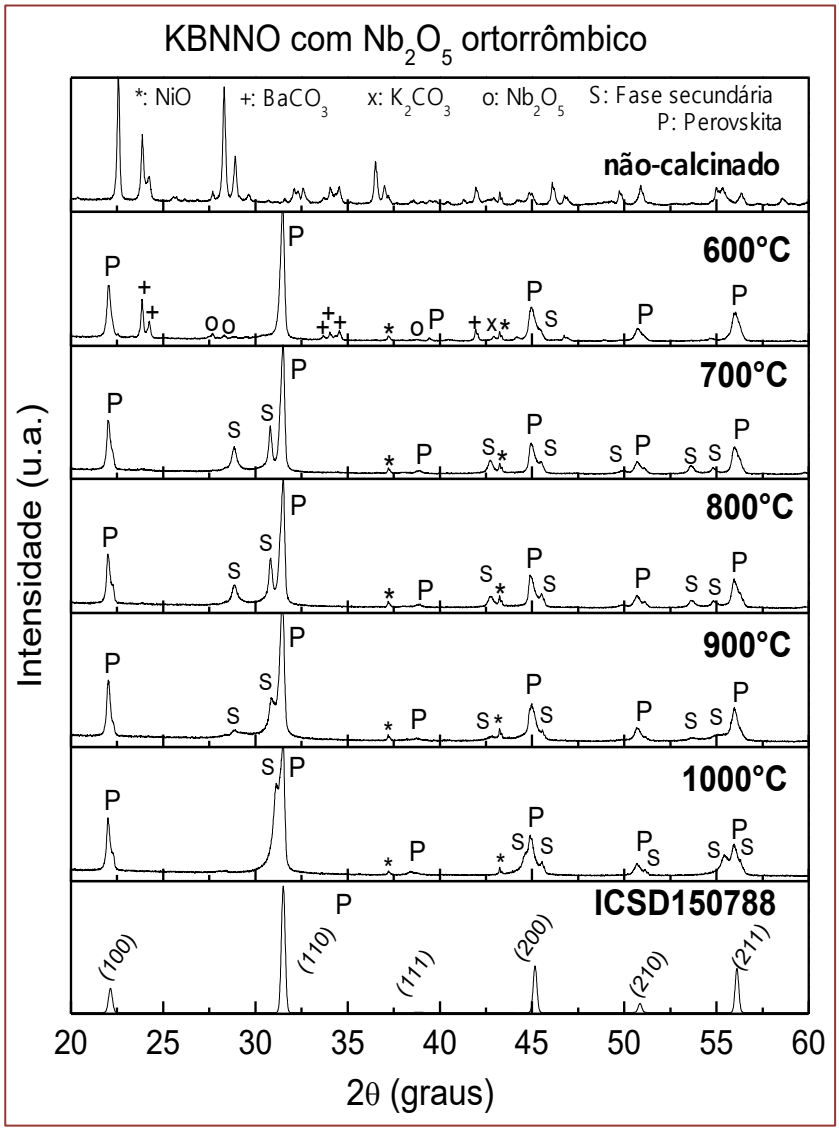
Para caracterizar a formação da fase perovskita ao longo da calcinação, foi realizado o tratamento térmico da mistura dos pós precursores (carbonatos e óxidos) e calcinação em diferentes temperaturas (600 a 1000 °C). Na sequência foi realizada a caracterização dos pós-calcinados através de difratometria de raios X em temperatura ambiente.

5.3.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS PÓS-CALCINADOS

Comparativamente, os difratogramas dos dois KBNNO sintetizados a partir de óxidos de nióbio ortorrômbico e monoclínico mostraram perfis evolutivos muito semelhantes com o aumento progressivo da temperatura de calcinação. Os resultados são mostrados nas Figuras 72 e 73. A mistura homogeneizada e não calcinada mostra picos de difração correspondentes somente aos precursores óxidos de nióbio e níquel e carbonatos de potássio e bário, indicando que não há início de reação durante a etapa de homogeneização/moagem.

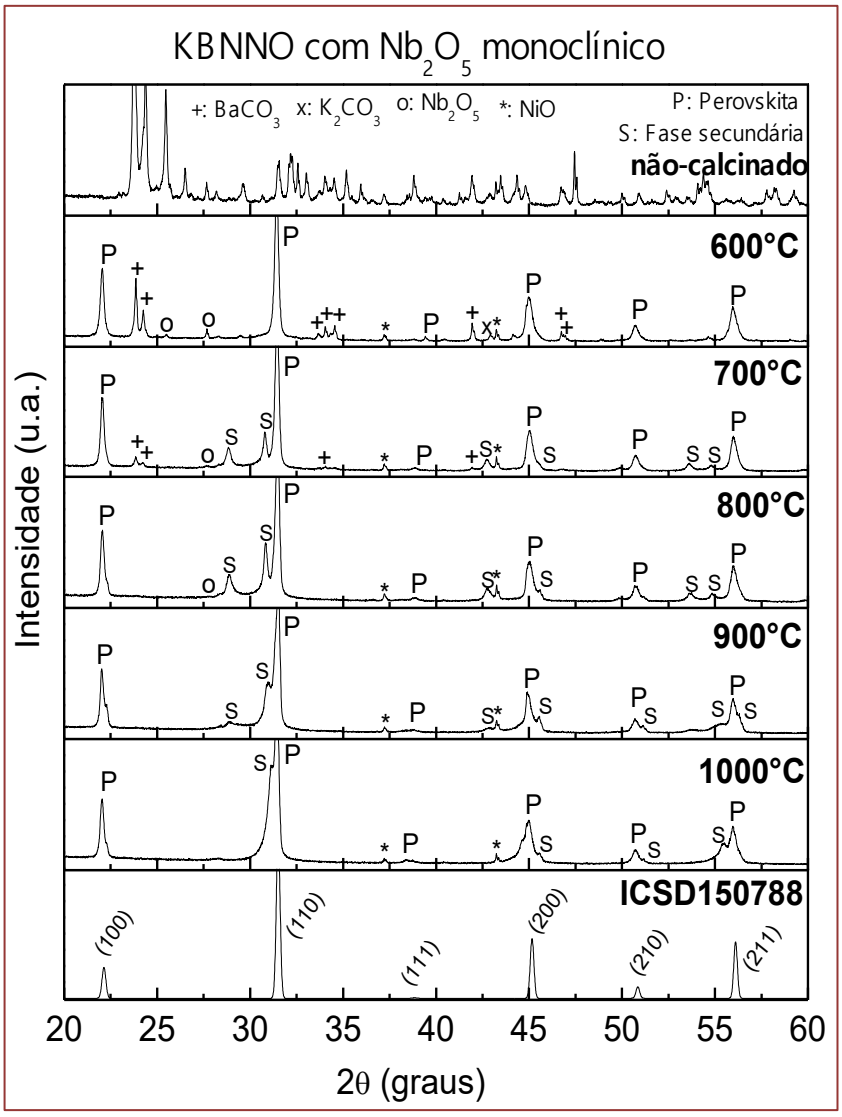
Em 600 °C observa-se os principais picos de difração da fase perovskita, bem definidos e com boa cristalização em ângulos de difração 2θ de 22,0°; 31,4°; 39,5; 45,0°; 50,7° e 56,0°. Alguns picos correspondentes aos óxidos e carbonatos ainda estão presentes, porém, em menor intensidade, indicando que há consumo dos reagentes durante a formação da fase primária. Há o surgimento de pico relativo à fase secundária $K_4Nb_6O_{17}$ ao lado do pico de difração principal em 2θ = 45,4°.

Figura 72. Padrões de difração dos pós calcinados em diferentes temperaturas para composição KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico. Fases secundárias (S) prováveis: $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$.



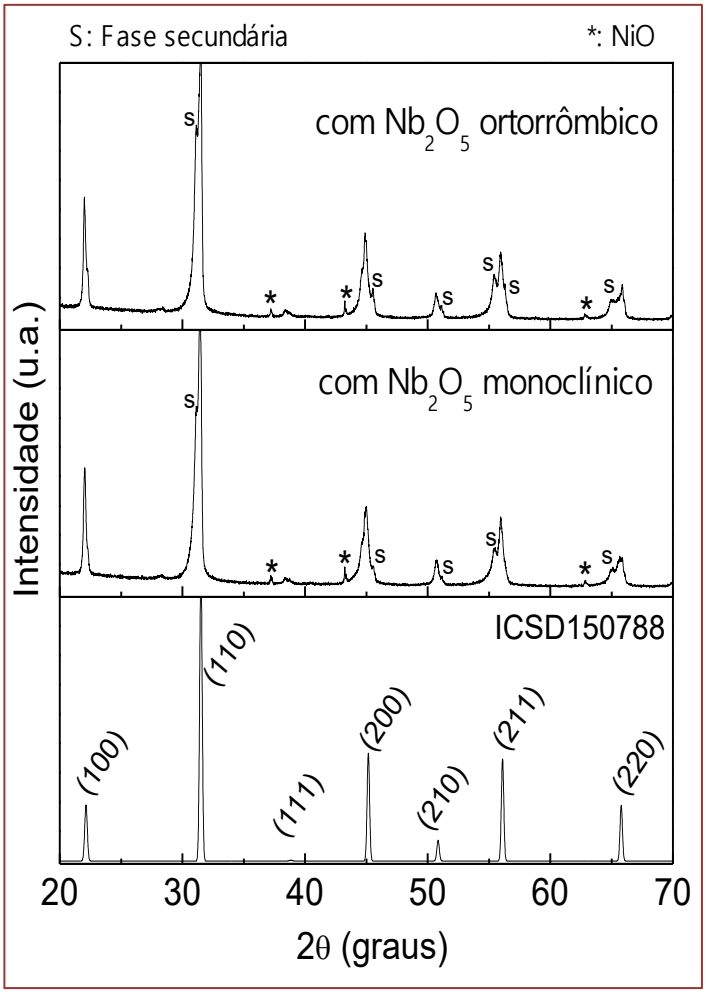
Em 700 °C desaparecem os picos relativos aos carbonatos e surgem novos picos relativos à(s) fase(s) secundária(s), notadamente em 2θ = 28,8°; 30,7°; 42,7°; 49,7°; 53,7 e 54,9°, na calcinação do KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico, indicando que a reação prossegue através da formação de compostos intermediários, conforme descrito anteriormente em 5.1.1.1. Entretanto, na calcinação do KBNNO a partir do Nb_2O_5 monoclínico, os picos referentes aos carbonatos ainda permanecem nesta temperatura, desaparecendo a partir de 100 °C acima.

Figura 73. Padrões de difração dos pós calcinados em diferentes temperaturas para composição com Nb_2O_5 monoclínico. Fases secundárias (S) prováveis: $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$.



Entre 600 °C e 800 °C não há mudança na intensidade dos picos de difração 2θ = 37,2° e 43,1°, relativos ao óxido de níquel, indicando que, possivelmente, nesta faixa de temperatura, a reação prossegue com crescimento da fase primária perovskita a partir de reação com a fase secundária e mínima participação deste óxido. Em 800 °C coexistem as fases: perovskita, secundária e óxido de níquel. Há aumento de intensidade dos picos de fase secundária até a temperatura de 900 °C, a partir da qual os picos começam a se mesclar com os picos da fase primária, a partir do consumo de parte do óxido de níquel residual, reduzindo a intensidade dos picos dele. Em 1000 °C, a calcinação apresenta predominância de picos de fase primária, fase secundária restante em picos conjuntos com a primária e picos de baixa intensidade do óxido de níquel não reagido.

Figura 74. Comparativo entre padrões de difração dos pós KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico calcinados a 1000 °C. Fases secundárias (S) prováveis: $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$



Em seu estudo sobre a influência dos precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico na síntese do niobato de potássio e sódio ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$), Hreščak e colaboradores identificaram diferenças em alguns picos de difração dos difratogramas de pós KNN, calcinados a partir de precursores monoclínico e ortorrômbico. Fases perovskitas variáveis de $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ são obtidas quando se parte de monoclínico, indicando não-homogeneidade do sítio A.[54]

Neste trabalho com KBNNO, em relação à formação final da fase perovskita através do estudo de calcinação, não foi detectada diferença pela técnica de difratometria de raios X, quando se partem de dois precursores com diferentes fases. As únicas diferenças notadas, através do estudo, foram o consumo final dos carbonatos de bário, que apresenta diferença de 100 °C para os diferentes caminhos. Isto pode ser explicado devido à diferença no tamanho de partícula do Nb_2O_5. A distribuição do tamanho de partícula irá determinar a taxa de reação total controlada por difusão, já que na temperatura de calcinação a difusão do Nb^{+5} é desconsiderada pois a reação ocorre através de difusão das espécies K^+, Na^+ e O^{-2} em reatividade com o Nb_2O_5.[55] Neste trabalho com KBNNO, o pó

precursor Nb_2O_5 ortorrômbico apresenta menor distribuição de tamanho de partícula, dessa forma, apresenta maior área superficial e, portanto, maior reatividade.

O comparativo entre padrões de difração dos pós KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico, na temperatura final de 1000 °C (Figura 74) e estendido até ângulo de difração 2θ = 70°, mostra que os produtos finais calcinados apresentam padrões de difração praticamente idênticos, com formação de fase perovskita com planos de difração coincidentes com o material referência (ICSD 150788), presença de óxido de níquel não reagido e fases secundárias possíveis $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$.

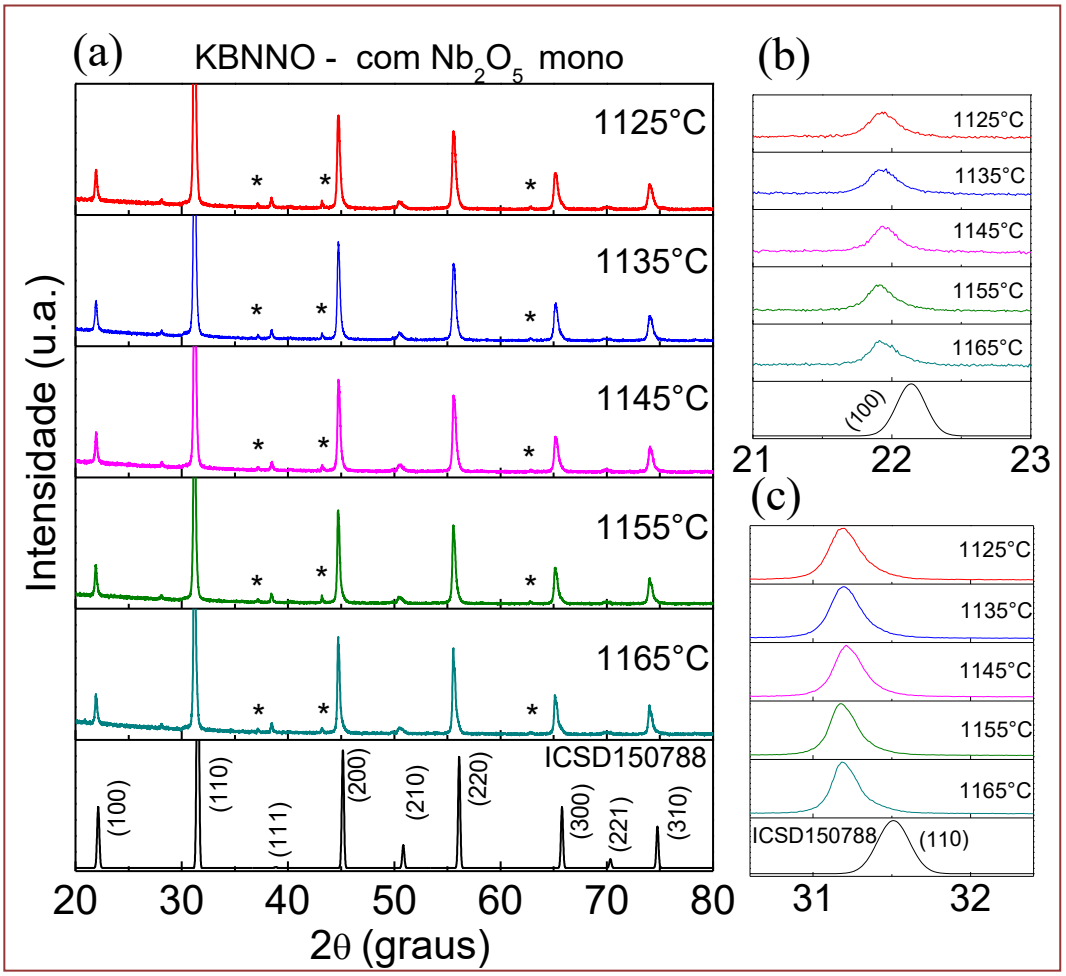
5.3.3. PASTILHAS CERÂMICAS KBNNO

5.3.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS CERÂMICAS

O padrão de difração das cerâmicas KBNNO com Nb_2O_5 ortorrômbico que corresponde à amostra x = 0,2, da linha de estudo com teor de dopantes, foi anteriormente analisada (Figura 31 na subseção 5.1.1.2), e seus resultados são resumidos nesta subseção na Tabela 30.

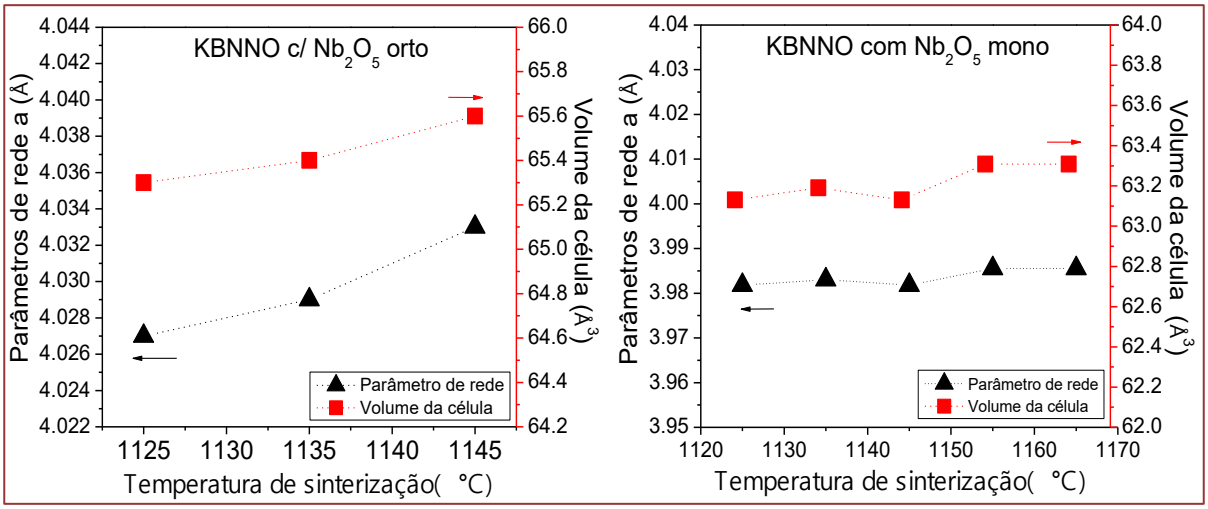
O padrão de reflexão de Bragg das cerâmicas KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico foi indexado como fase primária perovskita predominante e traços de fase secundária NiO (Figura 75 (a)), detectados através dos picos de difração em torno de 2θ = 37°, 43° e 63°. Os picos de difração não se encontram em concordância com relação à posição dos principais planos (100) e (110) do padrão ICSD 150788.[50] Porém, apresentam perfis bem semelhantes ao padrão, estando deslocados à esquerda. Não há, entretanto, deslocamento significativo conforme se eleva a temperatura de sinterização, como é possível observar nas Figuras 75 (b) e (c),

Figura 75. (a) Padrões de difração das cerâmicas KBNNO com precursor Nb_2O_5 monoclínico e sinterizadas nas temperaturas de 1125° à 1165°C. Padrões aumentados em (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 31 - 32°.



Igualmente ao resultado apresentado pelo KBNNO com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico, o parâmetro de rede *a* e o volume da célula cristalina (Figura 76 (a)) aumentam gradualmente à medida que a temperatura de sinterização sobe de 1125° para 1165°C (com ligeira redução em 1145 °C). O estreitamento do pico indica que há maior cristalização da fase perovskita à medida que avança a temperatura de sinterização. Também neste caso, é possível observar que a sinterização promove a eliminação dos picos das fases secundárias $K_4Nb_6O_{17}$ e $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ à medida que a reação prossegue durante a etapa de sinterização. Como diferença fundamental entre o DRX do KBNNO (M) e KBNNO (O), é possível observar um menor deslocamento dos picos do KBNNO (M) conforme a temperatura aumenta. Isto indica que há uma menor dependência do parâmetro de rede e do volume da célula unitária para esta composição, mostrados na Figura 76. Os resultados indicam que a formação da perovskita a partir do Nb_2O_5 monoclínico apresentam menor reatividade devido ao maior tamanho de partícula. Além disso, a simetria monoclínica leva a formação de uma fase cristalina perovskita cúbica, com menor parâmetro de rede e volume da célula cristalina (Tabela 29).

Figura 76. Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. KBNNO x = 0,2 com precursor Nb_2O_5 (a) ortorrômbico e (b) monoclínico.



(a) (b)

Os resultados indicam que há um efeito da simetria do precursor Nb_2O_5 sobre a formação de perovskitas cúbicas KBNNO (Figura 77) com diferentes parâmetros de rede e volume da célula unitária (Figura 78) e que há diferença de reatividade na formação devido a distribuição de tamanho de partícula diferente dos mesmos.

Tabela 29. Porcentagem de fase perovskita KBNNO, fase secundária NiO, parâmetro de rede e volume da célula unitária da composição KBNNO sinterizada em diferentes temperaturas com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico.

Temperatura de sinterização (°C)	Fase perovskita KBNNO (%)	Fase Secundária NiO (%)	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula $(Å)^3$
1125 - c/ mono Nb_2O_5	97,83	2,17	3.982	63,13
1135 - c/ mono Nb_2O_5	98,04	1,96	3,983	63,19
1145 - c/ mono Nb_2O_5	98,30	1,70	3,982	63,13
1155 - c/ mono Nb_2O_5	98,12	1,88	3,985	63,30
1165 - c/ mono Nb_2O_5	98,43	1,57	3,985	63,30
1125 - c/ orto Nb_2O_5	98,21	1,79	4,027	65,28
1135 - c/ orto Nb_2O_5	98,30	1,70	4,029	65,38
1145 - c/ orto Nb_2O_5	98,33	1,67	4,033	65,61

Figura 77. Comparativo entre os padrões de difração das cerâmicas KBNNO sinterizadas em temperaturas de máxima densificação, a partir dos precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. Padrões aumentados em (b) 2θ = 21 - 23° e (c) 2θ = 31 - 32°.

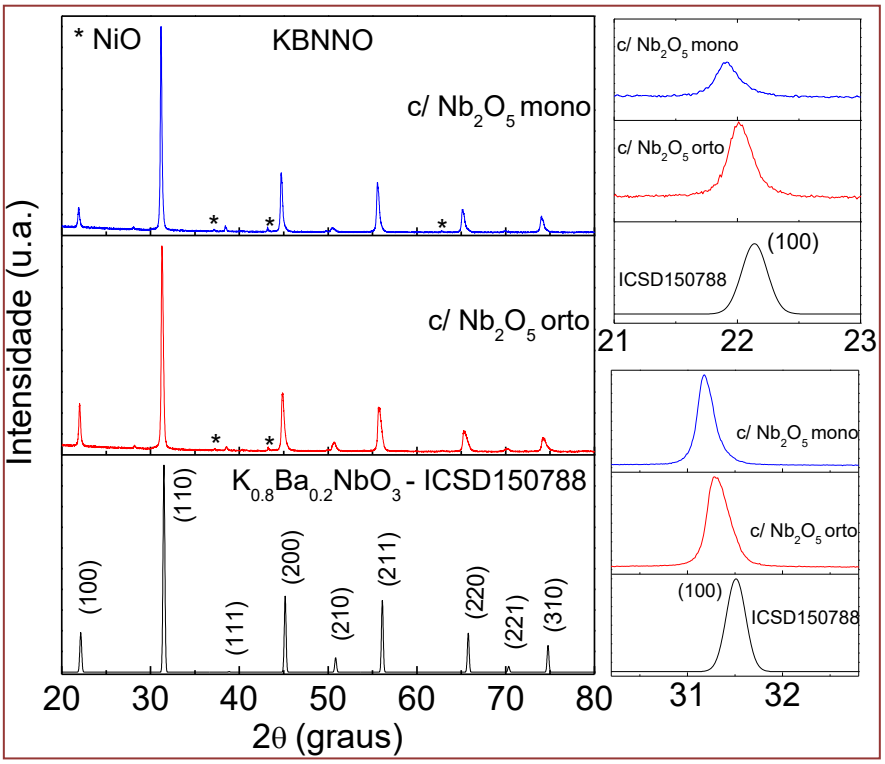
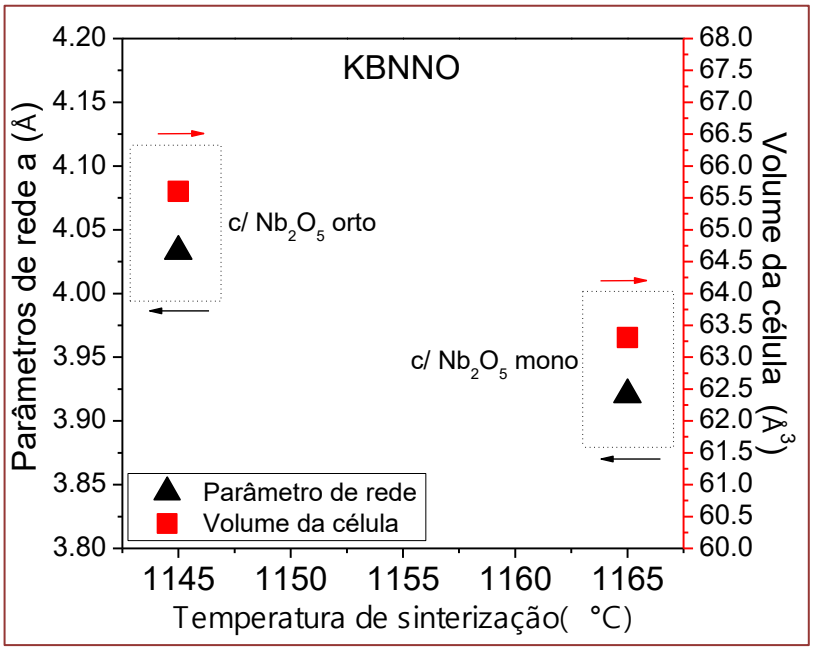


Figura 78. Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária com a temperatura de sinterização. Comparativo entre KBNNO x = 0,2 com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e com precursor Nb_2O_5 monoclínico.

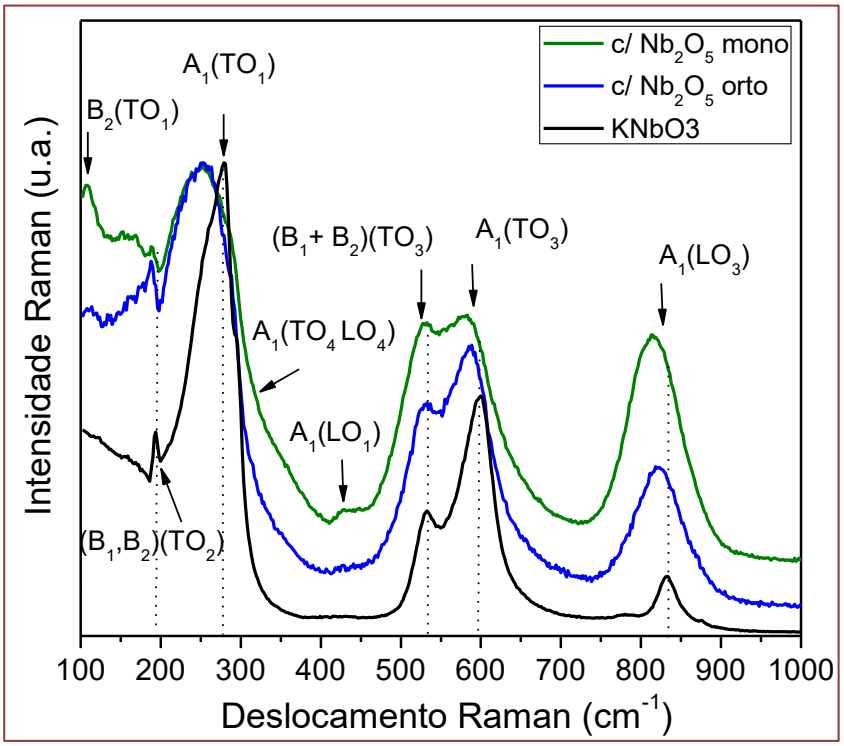


5.3.3.2. ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RAMAN

Nos espectros de espalhamento Raman das amostras KBNNO com Nb_2O_5 mono e com Nb_2O_5 ortorrômbico, (temperaturas de densidade ótima), é possível observar aumento no modo de vibração $B_2(TO_1)$ em ~117 cm^{-1} para o KBNNO (M).

A redução no modo (B_1, B_2)(TO_2) em ~192 cm^{-1} para KBNNO (M) e o desaparecimento do modo em ~296 cm^{-1} indicam redução no ordenamento ferroelétrico, enquanto o deslocamento e alargamentos semelhantes das bandas em $A_1(TO_1)$ em ~279 cm^{-1} indicam que as vibrações de deformação simétrica de O-Nb-O não são alteradas, comparativamente entre os KBNNO (M) e KBNNO (O).

Figura 79. Comparativo entre espectros de espalhamento Raman do KBNNO, com Nb_2O_5 monoclínico versus ortorrômbico.



Há elevação da intensidade relativa dos modos (B_1,B_2)(TO_3) em 535 cm^{-1} e $A_1(TO_3)$ em 600 cm^{-1} para o KBNNO (M), relacionados ao modo de estiramento de BO_6 (vibração de deformação simétrica Nb-O) causado pela deformação do octaedro BO_6 devido a presença do Ni^{+2} substituindo o Nb^{+5} nos sítios B e levando a formação de vacâncias de oxigênio ao redor, que introduzem tensão/deformação no octaedro.(6)

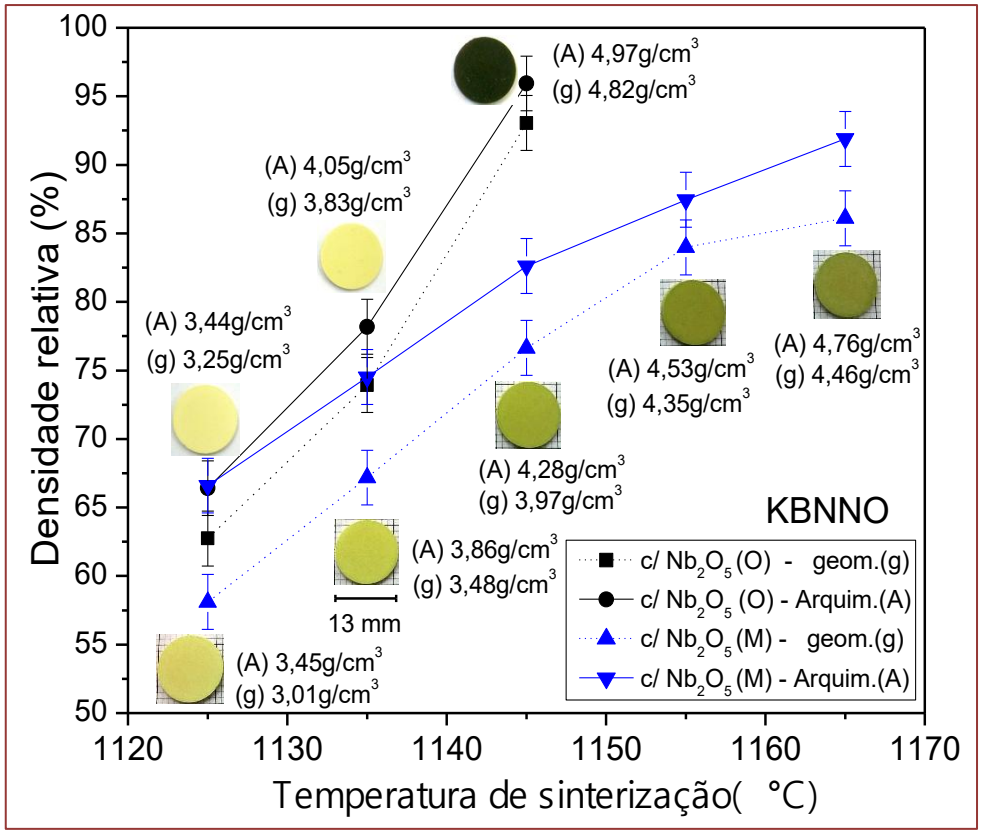
5.3.3.3. DENSIDADE DAS PASTILHAS CERÂMICAS

A Figura 80 e a Tabela 30 mostram a densidade relativa e absoluta, obtida a partir do método geométrico e Arquimedes, das pastilhas cerâmicas de KBNNO sintetizadas na composição de x = 0,2, com temperatura de sinterização de 1145°C, partindo de precursores Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico. As fotografias das pastilhas cerâmicas

são mostradas ao lado dos valores de densidades absolutas, com suas respectivas densidades relativas, abaixo e acima das pastilhas cerâmicas.

Com relação às densidades das pastilhas cerâmicas de KBNNO sinterizadas a partir do precursor monoclínico é possível observar que, há aumento da densificação conforme se eleva a temperatura de sinterização e a densidade obtida através do método de Arquimedes apresenta-se ligeiramente superior à densidade geométrica; além disso, a temperatura necessária para obtenção de densidade ótima é superior (1165 °C) àquela necessária para precursor ortorrômbico.

Figura 80. Densidades relativa e absoluta das pastilhas de KBNNO partindo de precursores Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. Métodos geométrico e Arquimedes.



Comparativamente, a sinterização da cerâmica a partir de precursor ortorrômbico resulta em densidades maiores e com temperatura de "ótimo" de densidade menor (1145 °C) obtida pelo KBNNO partindo de Nb_2O_5 ortorrômbico com tamanho de partícula submicrométrico.

A análise desses resultados, em conjunto com os obtidos anteriormente na difração de raios X e espectroscopia Raman, indica que a diferença no comportamento de sinterização e densidades para as cerâmicas KBNNO obtidas através dos dois diferentes precursores está relacionada à diferença na distribuição de tamanho de partícula destes precursores iniciais, porém a diferença nos parâmetros de rede e voluma da célula cristalina indicam que há efeito da simetria do precursor Nb_2O_5 sobre a formação da perovskita cúbica pelos dois caminhos.

Tabela 30. Densidades (D) absolutas e relativas das amostras KBNNO sinterizadas partindo de precursores Nb_2O_5 monoclínico (M) e ortorrômbico (O).

Amostra	Método Geométrico		Método Arquimedes	
	D absoluta (g/cm^3)	D relativa (%)	D absoluta (g/cm^3)	D relativa (%)
(O) - 1125 °C	3,25	62,7	3,44	66,4
(O) - 1135 °C	3,83	73,9	4,05	78,2
(O) - 1145 °C	4,82	93,9	4,97	95,9
(M) - 1125 °C	3,01	58,1	3,45	66,6
(M) - 1135 °C	3,48	67,2	3,86	74,5
(M) - 1145 °C	3,97	76,6	4,28	82,6
(M) - 1155 °C	4,35	84,0	4,53	87,5
(M) - 1165 °C	4,46	86,1	4,76	91,9

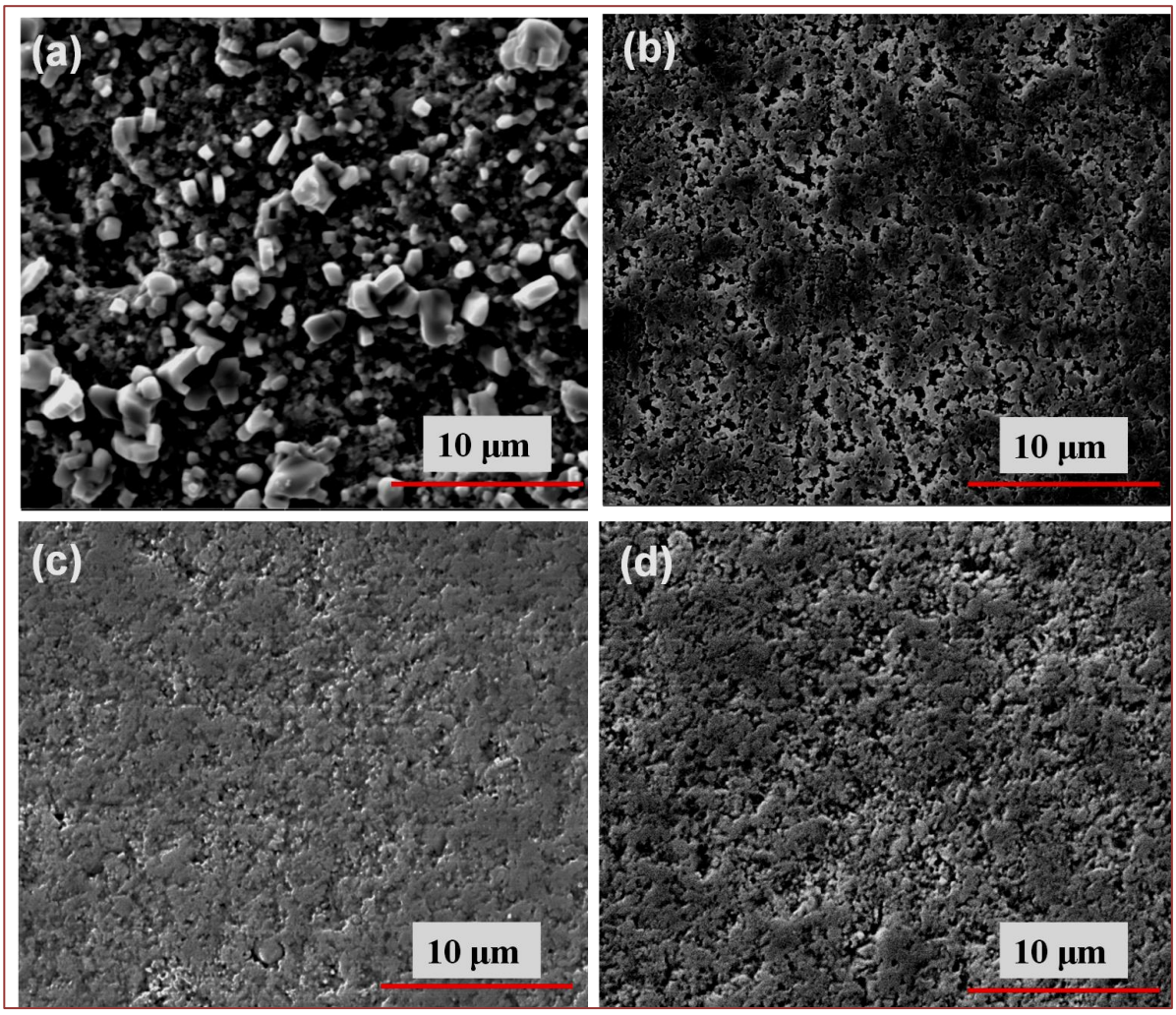
5.3.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS CERÂMICAS

As microscopias da superfície da cerâmica de KBNNO (O) e KBNNO (M) apresentado na Figura 81 mostram as diferenças na evolução microestrutural de cada material em duas temperaturas de sinterização. Para o KBNNO(O), nas microscopias da Figura 81 (a) e (b), a mudança na microestrutura ocorre de maneira mais significativa, passando de uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos para a microestrutura sinterizada mais densa e compacta, com grãos submicrométricos e uniformes, conforme descrito anteriormente na seção 5.1.2.1. Para o KBNNO(M), na Figura 81 (c) e (d), a mudança na microestrutura não é tão significativa, porém é possível observar ligeira redução no tamanho dos grãos.

Na literatura, o estudo com niobato de potássio dopado com sódio (KNN), partindo de Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico, mostra microscopias com maior densificação do KNN(O) e surgimento de poros intergranulares para o KNN(M). De acordo com os autores, a menor densificação do KNN(M) ocorre devido à coalescência das partículas na etapa de calcinação em alta temperatura levando a uma fração maior de partículas da ordem de tamanho micrométrico, enquanto o KNN (O) possui maior fração abaixo de 1 micrômetro (µm). No caso deste estudo com KBNNO, é conhecido que a diferença na distribuição de tamanhos de partícula dos pós precursores Nb_2O_5 é significativa, conforme mostrado anteriormente na difratometria de raios X da subseção 5.3.1.2. As microscopias na região de fratura das cerâmicas KBNNO mostradas na Figura 82 permitem avaliar o efeito desta diferença na sinterização.

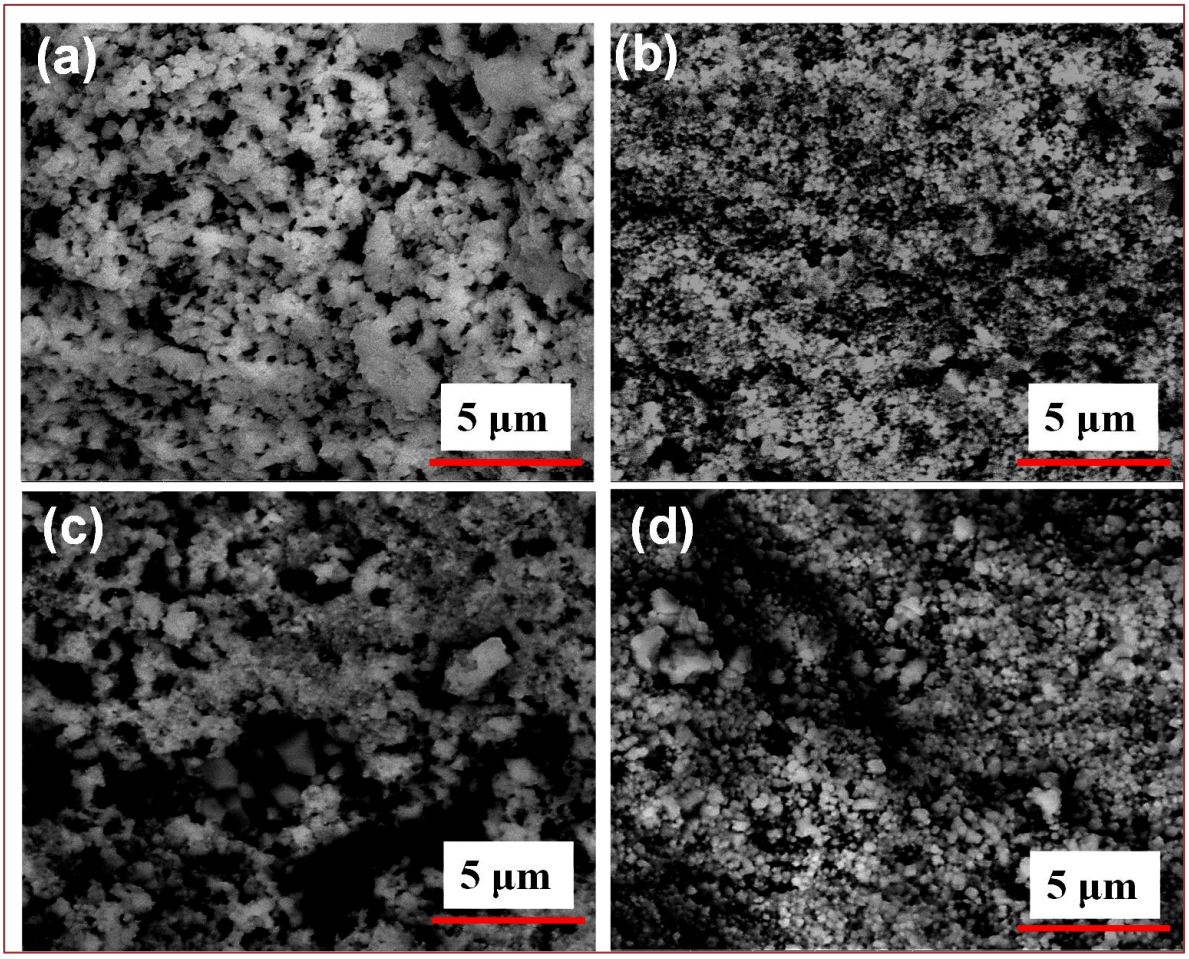
Para o KBNNO(O) a variação de temperatura de sinterização mostra uma redução maior no tamanho do contorno de grão, observável na Figura 82 (a) e (b). É possível notar também uma maior homogeneidade dos formatos e tamanhos de grãos para esta cerâmica sinterizada. Para o KBNNO(O) há redução no tamanho do grão, porém menos pronunciada. A cerâmica apresenta tamanhos de grãos mais heterogêneos no tamanho e formato.

Figura 81. Micrografias da região de superfície das pastilhas cerâmicas KBNNO: (a) 1125°C e (b) 1145°C, com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e (c) 1145°C e (d) 1165°C, com precursor Nb_2O_5 monoclínico. Magnificação 10.000 x.



Á partir da análise dessas microestruturas é possível concluir que esta diferença apresentada entre as microestruturas das duas amostras é efeito da diferença de reatividade do pós calcinados, como consequência da diferença na tamanho de partícula do precursor.

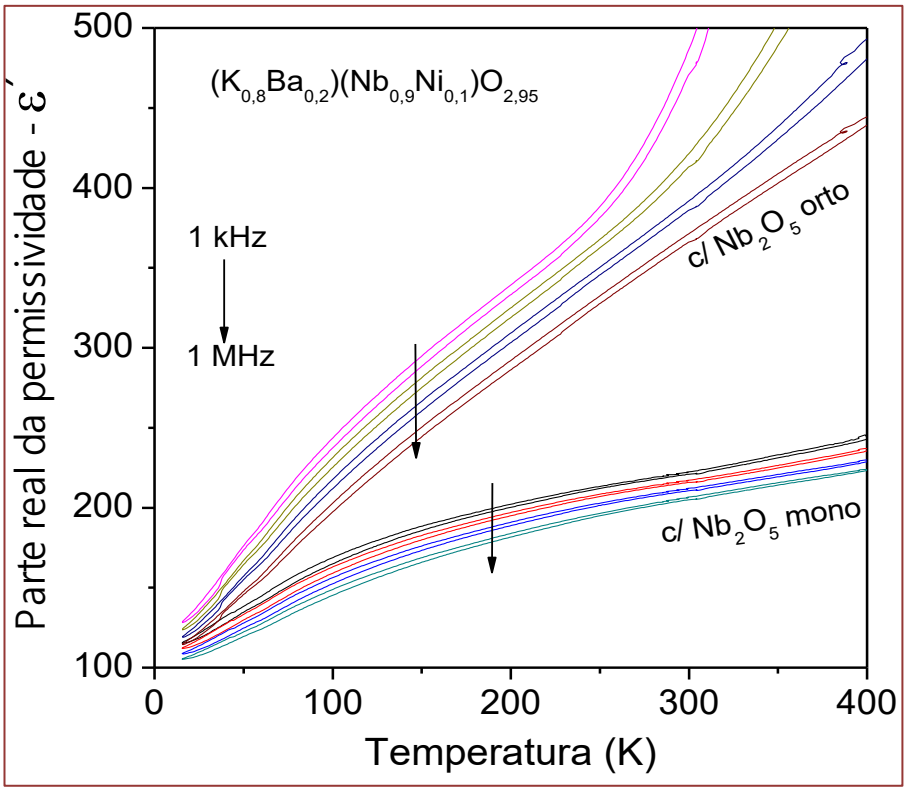
Figura 82. Micrografias da região de fratura das pastilhas cerâmicas KBNNO: (a) 1125°C e (b) 1145°C, com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e (c) 1145°C e (d) 1165°C, com precursor Nb_2O_5 monoclínico. Magnificação 15.000x.



5.3.3.5. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

Os resultados das medidas dielétricas na Figura 83 mostram que não há anomalia nas curvas, indicando ausência de transição de fase, sendo mantida a simetria cúbica das amostras nos dois casos. A composição com óxido de nióbio ortorrômbico apresenta maiores valores da constante dielétrica, para diferentes frequências, em comparação à composição com óxido de nióbio monoclínico. Como observado na Tabela 30 da subseção 5.3.3.3, a densidade relativa das pastilhas cerâmicas KBNNO sinterizadas com Nb_2O_5 ortorrômbico é mais elevada do que a com Nb_2O_5 monoclínico, como consequência disto, a constante dielétrica, dependente da densificação da cerâmica, apresenta maior valor.

Figura 83. Dependência da parte real da permissividade dielétrica com a temperatura e frequência. Cerâmicas $(K_{0,8}Ba_{0,2})(Nb_{0,9}Ni_{0,1})O_{2,95}$ com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico. (frequências de 1, 10, 100 kHz e 1 MHz).



5.3.3.6. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E CURVA DE TAUC

Nos espectros de reflectância difusa para o KBNNO sinterizado com Nb_2O_5 ortorrômbico (O) e monoclínico (M), mostrados, respectivamente, nas Figuras 49 (subseção 5.1.4.1) e Figura 84. É possível observar que o KBNNO(M) apresenta basicamente as mesmas estruturas de absorção que o KBNNO(O) anteriormente analisado nos valores de ≈ 445 nm, ≈ 488 nm, ≈ 650 nm, ≈ 723 nm, ≈ 793 nm e ≈ 1272 nm. A intensidade espectral também aumenta gradualmente com a temperatura de sinterização. A redução no gap entre bandas de energia é menor para o KBNNO(M), comparativamente ao KBNNO(O). Para o KBNNO(O), conforme a temperatura de sinterização evolui de 1125 °C para 1145 °C, há redução no gap de ≈ 3,20 eV para ≈ 2,40 eV (apresentado anteriormente na Tabela 18 na subseção 5.1.4.1). Para o KBNNO (M), a redução não é tão significativa. Indo de 1145 °C para 1165 °C, há redução no gap de ≈ 3,10 eV para ≈ 2,90 eV. A Tabela 31 mostra uma correlação entre o espaçamento entre bandas de energia E_g e os parâmetros de rede e volume da célula unitária. Além disso, uma variação menor entre os valores do E_g para a composição KBNNO(M) reflete sobre a intensidade das curvas de reflectância difusa.

Figura 84. (a) Espectros de refletância difusa UV/VIS/NIR e (b) Curva de Tauc para gap direto. Cerâmicas KBNNO sinterizadas na faixa de temperatura de 1145 °C - 1165 °C. Precursor Nb_2O_5 monoclínico.

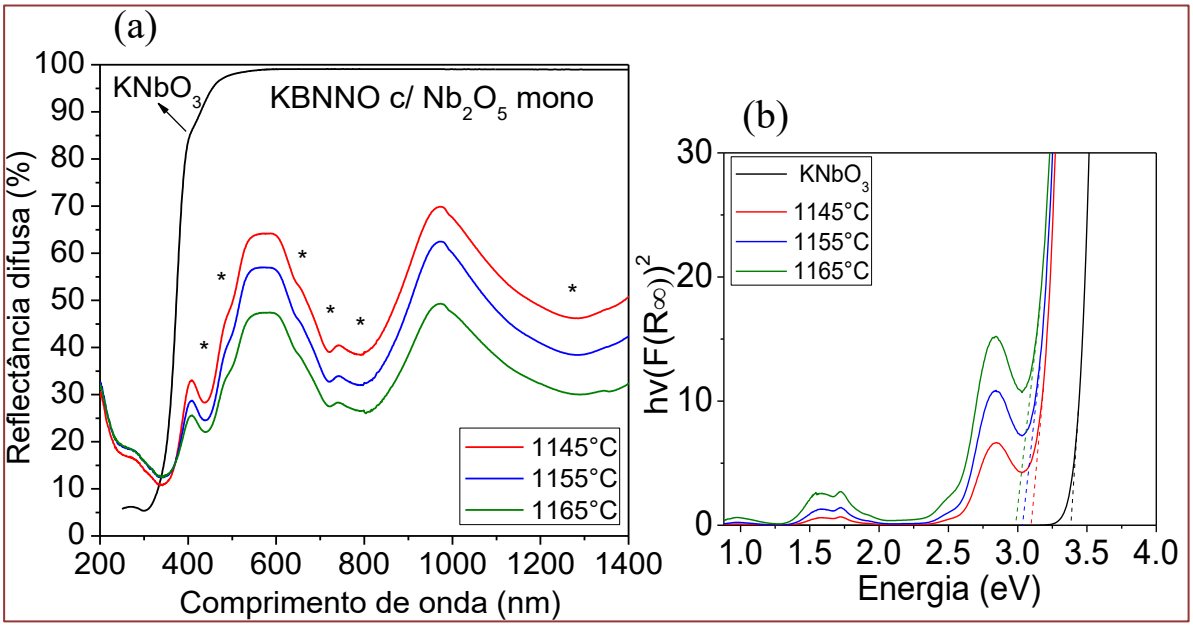
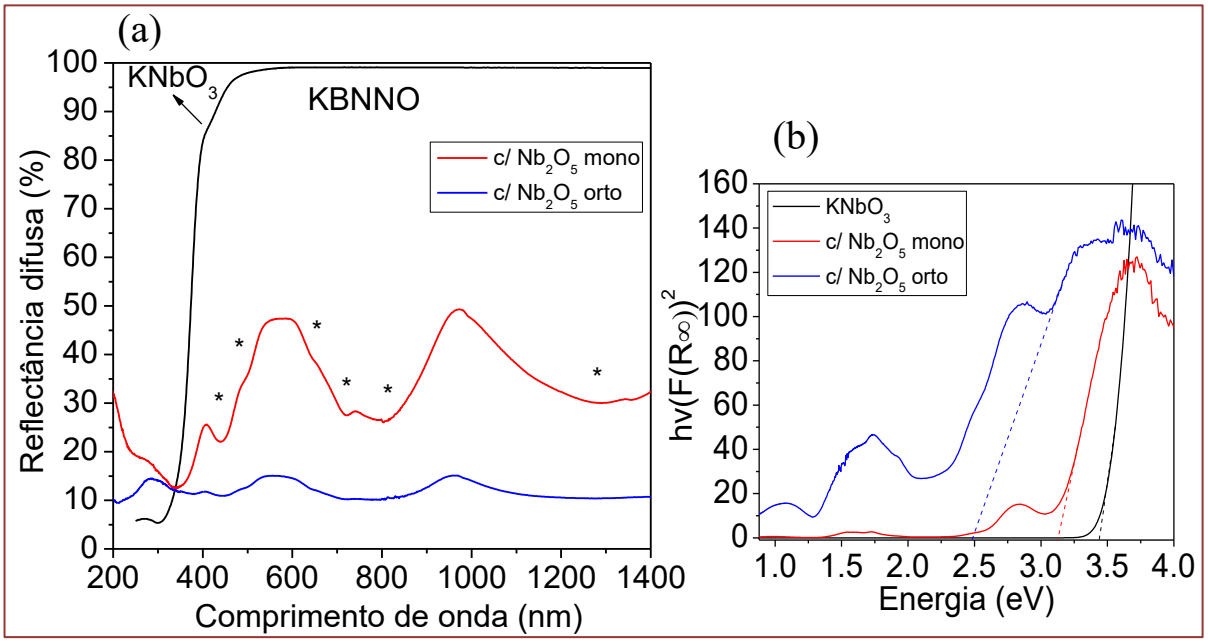


Tabela 31. Dependência do gap de energia com os parâmetros de rede *a* e volume da célula unitária V para a composição KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico em diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	*Fase KBNNO (%)*	*Parâmetro de rede* (Å)	*Volume da célula* $(Å)^3$	E_g (eV)
1145 °C – Nb_2O_5 mono	98,30	3,982	63,13	3,10
1155 °C – Nb_2O_5 mono	98,12	3,985	63,31	3,03
1165 °C – Nb_2O_5 mono	98,43	3,985	63,31	2,98
1125 °C – Nb_2O_5 orto	98,21	4,027	65,28	3,19
1135 °C – Nb_2O_5 orto	98,30	4,029	65,38	3,15
1145 °C – Nb_2O_5 orto	98,33	4,033	65,61	2,34

Esta correlação entre os parâmetros de rede, volume da célula unitária e gap de energia também é observado quando se comparam as cerâmicas de densidades mais elevadas de cada composição (Figura 85).

Figura 85. (a) Comparação entre os espectros de refletância difusa UV/VIS/NIR e (b) Curva de Tauc para espaçamento entre bandas direto. Cerâmicas KBNNO sinterizadas em temperatura de máxima densificação com precursor Nb_2O_5 ortorrômbico e monoclínico.



5.3.3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS

A cerâmica KBNNO(M) também apresenta comportamento fotovoltaico. É possível observar presença de corrente interna devido à polarização intrínseca do material. Na condição polarizada, a cerâmica KBNNO(M) apresentou aumento de densidade de corrente e voltagem quando iluminada (linha azul contínua), em comparação a amostra polarizada no escuro (linha azul tracejada), mostradas nas Figuras 86.

O aumento na temperatura de sinterização leva a redução no gap de energia (Tabela 32), resultando em um aumento na fotocorrente.

Figura 86. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.

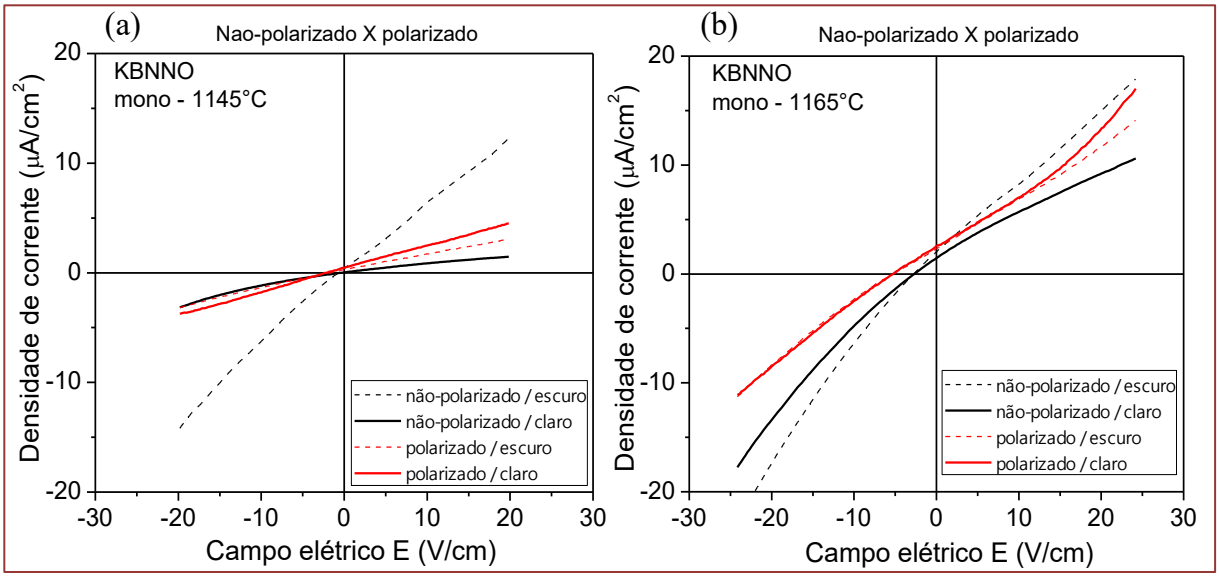


Figura 87. Região de medida dos parâmetros fotovoltaicos KBNNO não-polarizados versus polarizados para KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico para composição x = 0,2; sinterizada em (a) 1145 °C e (b) 1165 °C.

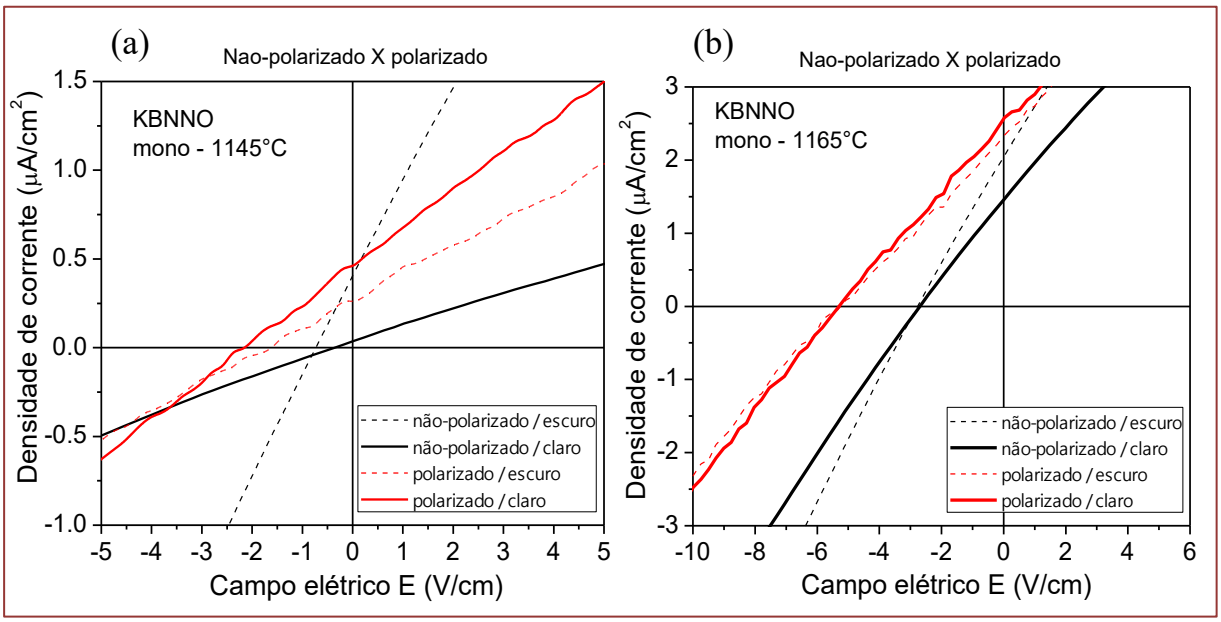


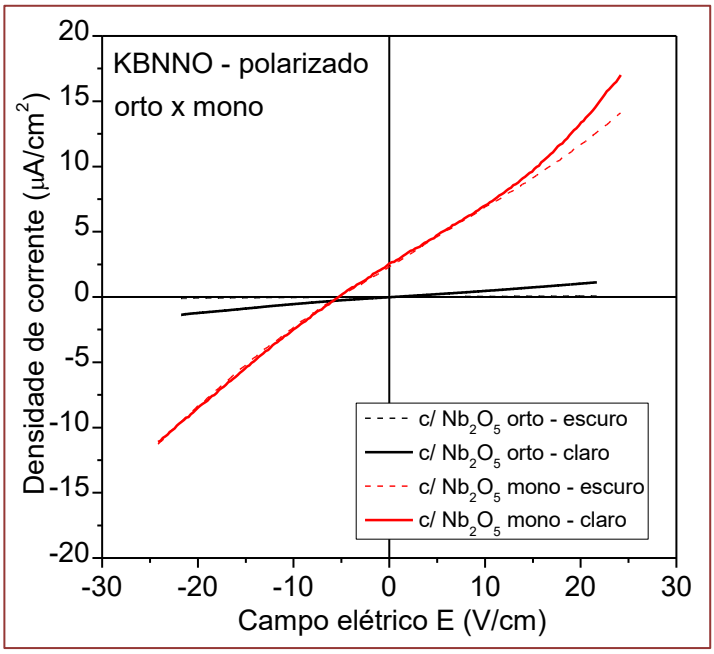
Tabela 32. Parâmetros fotovoltaicos das cerâmicas polarizadas KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico e ortorrômbico.

Amostra	% KBNNO	*a* (Å)	*V* $(Å)^3$	E_g (eV)	$J_{c.c.}$ $(\mu A/cm^2)$	$V_{c.a.}/d$ (V/cm)	F.P. (-)	η (%)
mono 1145°C	98,30	3,982	63,13	3,10	0,27	1,65	0,25	0,67 E-5
mono 1165°C	98,43	3,985	63,31	2,98	2,58	5,31	0,25	0,67 E-5
orto 1125°C	98,21	4,027	65,29	3,19	17,53	3,22	0,26	3,21 E-5
orto 1145°C	98,33	4,033	65,59	2,34	0.02	0.43	0.26	0,05 E-5

Nota: *a*: parâmetro de rede / V: volume da célula unitária / E_g: espaçamento entre bandas de energia / $J_{c.c}$: densidade de corrente em curto circuito / $V_{c.a.}/d$: voltagem em circuito aberto em função da distância entre eletrodos / F.P.: fator de preenchimento / η: eficiência de conversão.

Há diferença no comportamento fotovoltaico entre as cerâmicas de maior densidade para cada composição. A cerâmica KBNNO com precursor Nb_2O_5 mono mostra resposta fotovoltaica maior que a cerâmica com precursor Nb_2O_5 orto (Figura 88).

Figura 88. Resposta fotovoltaica da cerâmica de KBNNO com Nb_2O_5 mono versus orto nas temperaturas de ótimo de densidade.



5.3.4. RESUMO DO ESTUDO SOBRE O EFEITO DAS FASES DO PRECURSOR NB_2O_5

Os resultados expostos nesta seção mostraram que há diferenças significativas quando a perovskita KBNNO é sintetizada partindo de precursores Nb_2O_5 ortorrômbico ou monoclínico. O estudo mostrou que há diferença no tamanho de partículas dos pós precursores e que o tratamento térmico realizado para obtenção de Nb_2O_5 exclusivamente monoclínico leva a um coalescimento e aumento do tamanho das partículas do pó precursor. A calcinação da mistura de pós, para formação do pó KBNNO,

mostra que o processo ocorre através de reações em etapas, com participação de precursores em etapas específicas, assim como o surgimento e desaparecimento de fases secundárias auxiliares da reação, em faixas de temperaturas bem definidas. O produto final pelos dois caminhos (mononoclínico e ortorrômbico) é idêntico como observado na difratometria de raios X comparativa, com diferença de reatividade" durante a reação, de aproximadamente 100 °C, quando a mistura contém Nb_2O_5 monoclínico. A cerâmica sinterizada KBNNO com Nb_2O_5 monoclínico apresenta mudança mais uniforme e gradual para os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade das pastilhas e coloração após sinterização, além de maior deslocamento dos picos com relação ao padrão cúbico. O precursor Nb_2O_5 ortorrômbico leva à formação de uma perovskita com maior parâmetro de rede e volume da célula unitária, além de densificação mais elevada em temperatura mais baixa, comparativamente. Há maior intensidade de modos vibratórios Raman relativos à deformação do octaedro BO_6 e formação de vacâncias de oxigênio para o KBNNO(M). Não há mudança de simetria de fase detectável através das medidas dielétricas para as duas cerâmicas e a cerâmica KBNNO(O) apresentou maior valor de constante dielétrica. As mesmas estruturas de reflectância (absorção) foram observadas nos dois casos, porém para o KBNNO (M), a redução no gap de energia não foi tão significativa. Há dependência entre o gap de energia com parâmetro de rede e volume da célula unitária. Apesar deste comportamento óptico, esta cerâmica apresentou a melhor resposta fotovoltaica.

06 Conclusões

A partir das linhas de trabalhos desenvolvidas e, complementarmente às conclusões individuais de cada linha de trabalho, é possível concluir que o teor de dopante utilizado, bem como o tempo e temperatura de sinterização e a simetria do precursor alteraram significativamente os parâmetros de rede e o volume da célula unitária da fase perovskita KBNNO de simetria cúbica. Estes parâmetros mostraram relação com o gap de energia da cerâmica - estando intrinsicamente relacionados à presença do par níquel-vacância de oxigênio - e correlação importante com as características ópticas e fotovoltaicas. Microestruturalmente, as cerâmicas apresentaram diferenças significativas com relação ao tamanho de grão em todas as linhas de trabalho e observou-se influência nas características dielétricas. Não foi detectada transição de fase, característica em ferroelétricos. As cerâmicas apresentaram densidades bem diferentes de acordo com o teor da composição e do precursor utilizado. Foi detectado indicativo da presença de regiões locais polares, apesar da ausência de ferroeletricidade em longa distância. Todas as cerâmicas mostraram presença de corrente intrínseca. As cerâmicas mostraram comportamento fotovoltaico após polarização.

07 Sugestões para futuros trabalhos

Através dos estudos da revisão bibliográfica e do desenvolvimento da parte experimental do projeto, foi possível observar que o efeito fotovoltaico também está intimamente relacionado à outras características e propriedades não estudadas neste projeto; com base nisto, visando ampliar a compreensão do fenômeno fotovoltaico deste material multiferróico, sugere-se:

Estudar a influência das regiões de domínio ferroelétrico e contornos de grãos sobre o efeito fotovoltaico;

Estudar o efeito da polarização sobre as propriedades fotovoltaicas;

Estudar a influência das vacâncias de oxigênio sobre a fotocondutividade da cerâmica;

Estudar a influência das propriedades magnéticas sobre o efeito de pareamento dos spins do níquel e sobre o efeito fotovoltaico;

08 Anexos

8.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

8.1.1. A DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X tem sido o método utilizado mais efetivo para determinação da estrutura cristalina dos materiais. Historicamente, o seu uso possibilitou grande compreensão com relação aos arranjos atômicos e moleculares dos diversos materiais existentes, além de ser ferramenta indispensável no desenvolvimento de novos materiais. A técnica utiliza o fenômeno de difração que ocorre nos planos atômicos quando raios X são incididos em uma determinada amostra.

8.1.1.1. O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO

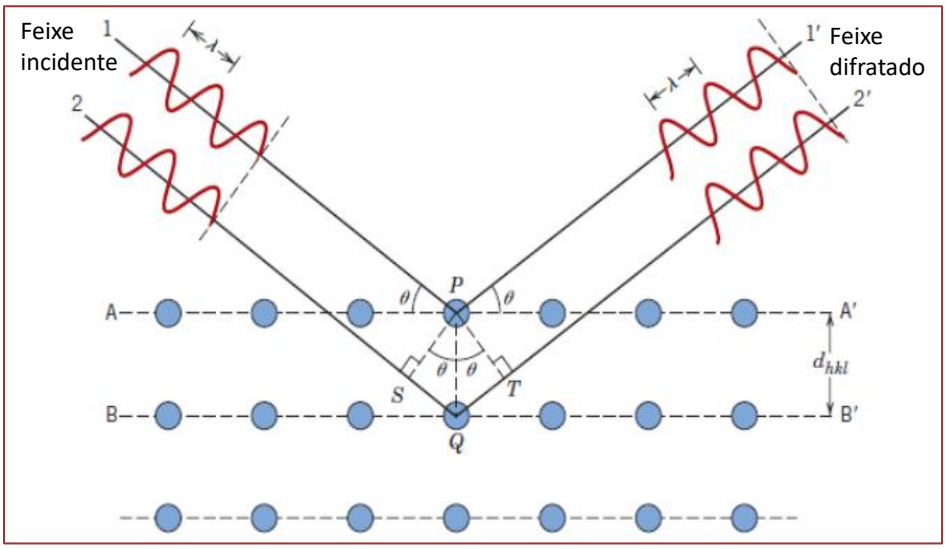
A difração ocorre quando uma onda que está se propagando encontra obstáculos regularmente espaçados, e que possuem magnitude semelhante ao comprimento da onda, atuando como dispersantes dela. Além disso, o fenômeno é consequência dos tipos de relações de fase que se estabelecem a partir da dispersão dada pelo obstáculo. A relação de fases é dependente da diferença na distância entre as trajetórias das ondas, podendo ser do tipo construtiva, quando a diferença na trajetória entre as ondas difratadas é um número inteiro de comprimentos de onda, e do tipo destrutiva, ou fora de fase, quando as distâncias não são números inteiros de comprimento de onda.

8.1.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X E A LEI DE BRAGG

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem energias elevadas e comprimentos de onda curtos, com magnitude da mesma ordem encontrada nos espaçamentos interatômicos. Ao incidir sobre uma amostra de material sólido, o feixe de raios X é disperso em diversas direções pelos planos cristalinos que se encontram na mesma trajetória. Como é possível visualizar na Figura 89, para que haja difração é necessário que a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre os feixes incidentes 1 e 2, ou seja os segmentos SQ + QT, seja um número inteiro. A relação entre a diferença na distância com o comprimento de onda e o ângulo formado é dada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (19)$$

Figura 89. A difração de raios X por planos de átomos (A-A`e B-B`).

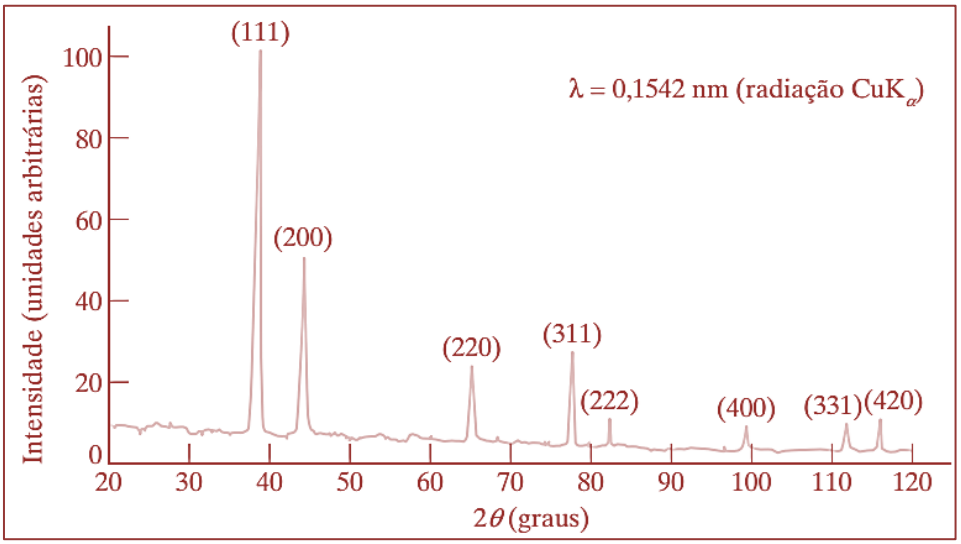


Fonte: Callister WD (2007).[78]

8.1.1.3 TÉCNICA DE DIFRATOMETRIA

A técnica mais utilizada é o método do pó, na qual a amostra pulverizada é constituída de partículas muito finas, orientadas aleatoriamente, assegurando assim a difração em todos os possíveis conjuntos de planos quando expostas à radiação X. O difratômetro utiliza-se de um sistema de varredura eletromecânico para determinação dos ângulos de ocorrência de difração e a intensidade do feixe difratado é controlada eletronicamente por um detector de radiação.

Figura 90. Padrão de difração de raios X do alumínio em pó.



Fonte: Shackelford JF (2008).[79]

O resultado da difração experimental (Figura 90) é comparado com um banco de dados de padrões de difração conhecidos. Através desta técnica, é possível determinar a estrutura cristalina, o tamanho e a geometria das células.

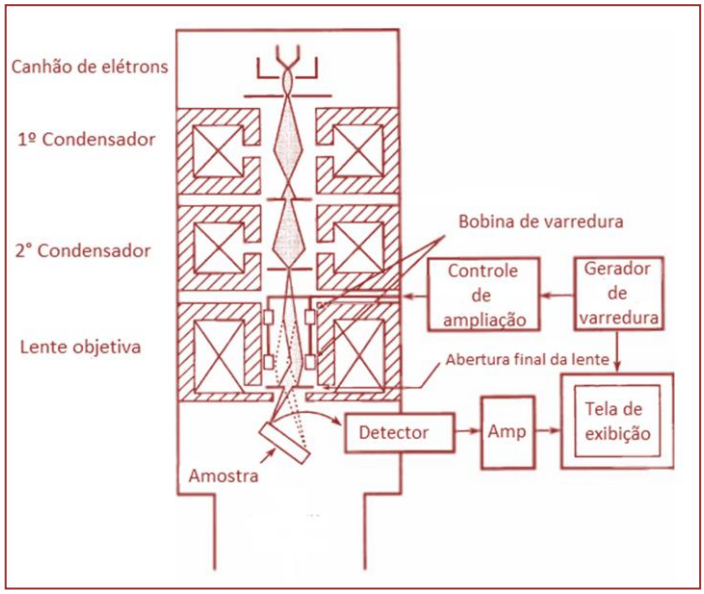
8.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Os microscópicos são as principais ferramentas utilizadas em estudos e investigações das características microestruturais dos materiais. Àqueles que têm por princípio a utilização de sistemas ópticos com lentes e iluminação na faixa do espectro visível, são chamados de microscópicos ópticos, e permitem a observação de superfícies de amostras em materiais opacos e translúcidos.[80] Por outro lado, microscópios que tem por princípio a formação da imagem da amostra através de feixe de elétrons, em lugar da radiação luminosa, são chamados de eletrônicos; nestes últimos, grandes ampliações e resolução das amostras são conseguidas como consequência dos curtos comprimentos de onda dos feixes de elétrons que interagem com o material. São possíveis modalidades de transmissão e reflexão nestes aparelhos.

8.1.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Neste tipo de técnica de microscopia, o feixe de elétrons varre a amostra e os elétrons refletidos ou retroespalhados são coletados e mostrados sobre uma tela na mesma taxa de varredura. A imagem na tela representa as características da superfície da amostra que pode ou não estar polida e ter sofrido ataque químico para análise. Deve necessariamente ser condutora de eletricidade, portanto amostras de materiais não condutores devem receber fina camada de revestimento metálico, geralmente o ouro. O MEV permite grande ampliação e profundidade de campo das amostras observadas e, através de equipamentos acessórios, análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar em áreas bem localizadas na superfície.[80]

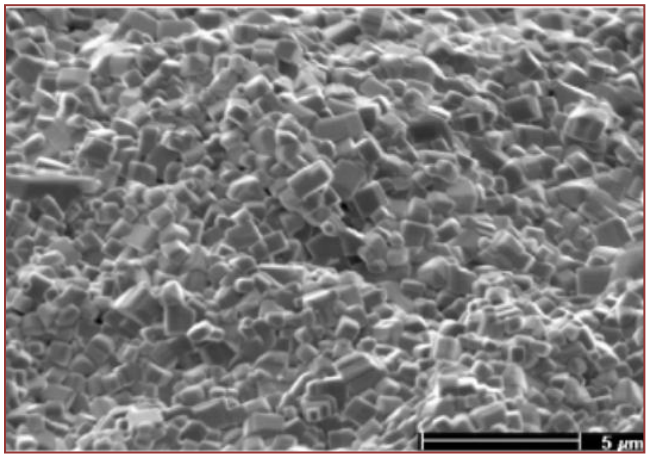
Figura 91. Estrutura de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Leng Y (2013).[80]

O MEV é composto de um canhão de elétrons e uma série de lentes eletromagnéticas que atuam condensando o feixe de elétrons emitido a uma sonda fina para varredura da amostra, como mostra a Figura 91. Através de um sistema de deflexão, a amostra é varrida pelo feixe, os sinais elétricos emitidos pela amostra são coletados por um detector, os sinais digitalizados, ampliados e usados para reconstrução da imagem (Figura 92).[80]

Figura 92. Micrografia de superfície de fratura do niobato de potássio ($KNbO_3$).



Fonte: Kodaira K (1982).[36]

8.1.3. ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS/NIR

8.1.3.1. CURVA DE TAUC E FUNÇÃO KUBELKA-MUNK

Para obtenção do espaçamento entre bandas de energia do material, através do método da curva de Tauc, é necessário fazer a conversão do espectro de reflectância difusa - obtido pela técnica de espectroscopia UV/VIS/NIR e acessório esfera integradora - através da função de remissão de Kubelka-Munk F(R(∞)) dada pela expressão (20), onde R(∞) é a razão entre as reflectâncias difusas da amostra R_a e do padrão R_p.[81]

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \qquad (20)$$

Dessa forma, o eixo vertical é convertido ao valor de $F(R_{(\infty)})$, proporcional ao coeficiente de absorção α (equação (21)), proposta por Tauc, Davis e Mott, onde *h* é a constante de Planck, *υ* é a frequência da radiação, E_g o espaçamento entre bandas de energia e uma constante de proporcionalidade *A:*

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \qquad (21)$$

O valor do expoente n denota a natureza da transição eletrônica da amostra, assumindo os valores de n = 1/2 e 3/2 para transições diretas permitidas e proibidas, respectivamente, e de n = 2 e 3 para transições indiretas permitidas e proibidas, respectivamente. O termo α na equação (22) de Tauc é substituído por F(R(∞) e a expressão torna-se:

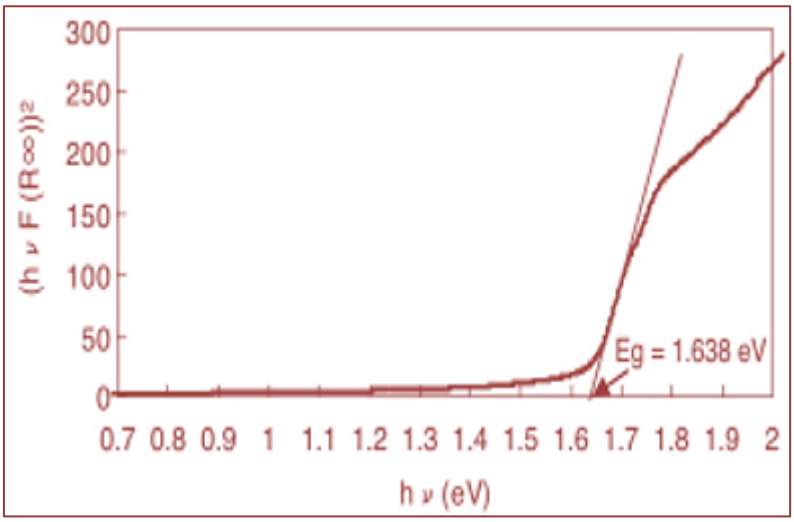
$$(h\nu \mathrm{F}(\mathrm{R}(\infty))^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \qquad (22)$$

Utilizando a função de Kubelka-Munk o valor $(h\nu \mathrm{F}(\mathrm{R}(\infty))^{\frac{1}{n}}$ é plotado (Figura 93) no eixo vertical em função da energia do fóton incidente $h\nu$ (elétron volts) no eixo horizontal, e que tem relação com o comprimento de onda λ através da expressão:[81]

$$h\nu = \frac{1239,7}{\lambda} \qquad (23)$$

O valor do espaçamento entre bandas de energia E_g da amostra em pó é obtido através da extrapolação linear tangenciando o ponto de inflexão da curva até o valor $h\nu$ no eixo horizontal que corresponde ao valor de E_g.[82]

Figura 93: Curva de Tauc e energia de gap óptico do seleneto de cobre e índio ($CuInSe_2$).

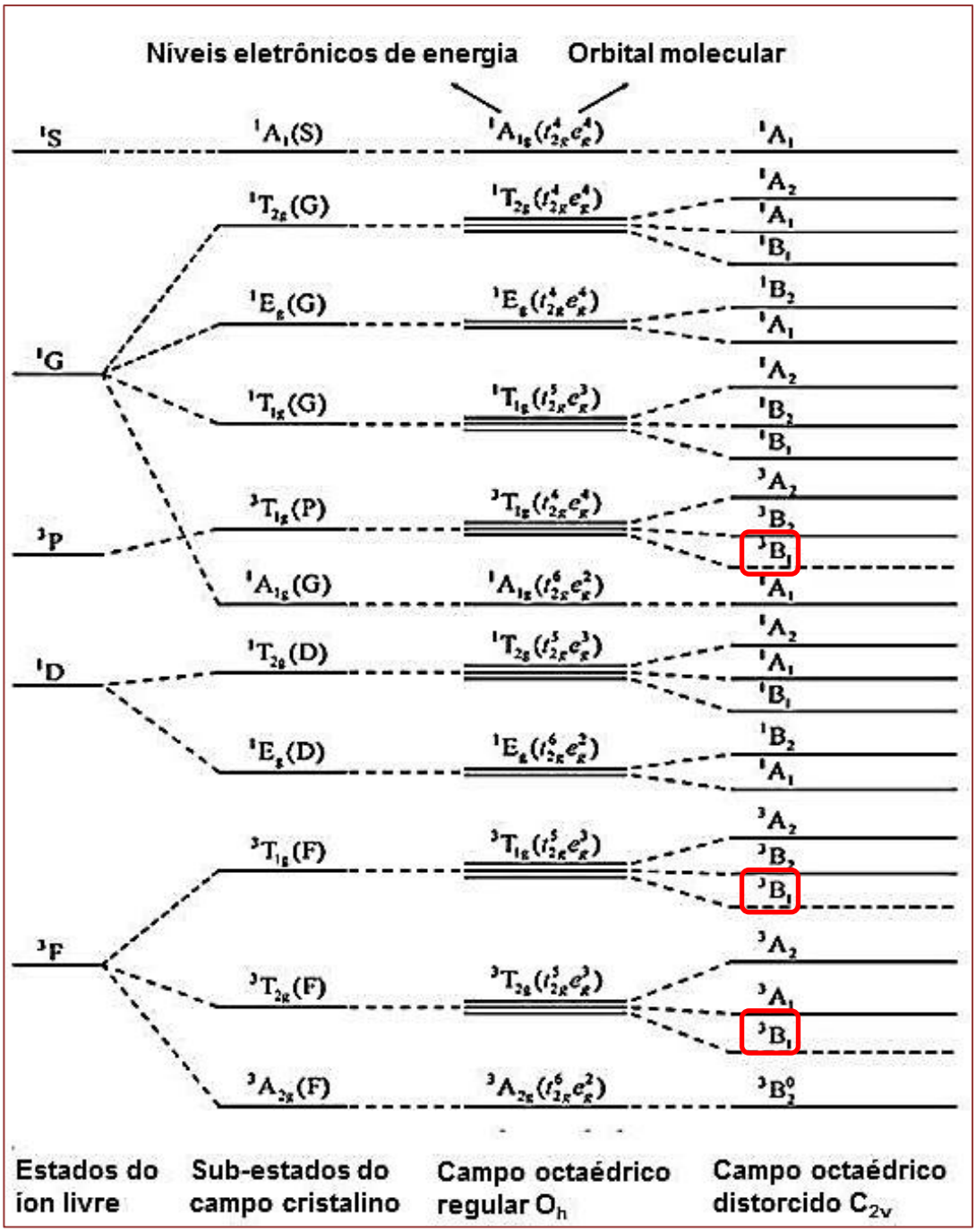


Fonte: Wada T (2014).[82]

8.2. DIVISÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO NI^{+2}

Em uma simetria octaedral O_h, (Figura 94), o Ni^{+2} está no estado fundamental ${}^3A_{2g}(t_{2g}^6 e_g^2)$ e os estados excitados d-d são ${}^3T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)$, ${}^3T_{1g}(t_{2g}^5 e_g^3)$, ${}^1E_g(t_{2g}^6 e_g^2)$, ${}^1T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)$, ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6 e_g^2)$, ${}^3T_{1g}(t_{2g}^4 e_g^4)$, ${}^1T_{1g}(t_{2g}^5 e_g^3)$, ${}^1E_g(t_{2g}^4 e_g^4)$, ${}^1T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^4)$ e ${}^1A_1(t_{2g}^4 e_g^4)$, em ordem crescente de energia, determinada pelo diagrama de Tanabe-Sugano.[47,82] Três transições de campo ligante/spin permitidos são possíveis e originam bandas de absorção proeminentes: do estado fundamental para o estado excitado tripleto ${}^3T_{2g}(t_{2g}^5 e_g^3)$, ${}^3T_{1g}(t_{2g}^5 e_g^3)$ e ${}^3T_{1g}(t_{2g}^4 e_g^4)$.[66] Os outros são spin proibidos. Sob certa perturbação, como em sítios de menor simetria C_{2v}, a degeneração destes estados pode ser removida e essas transições são divididas em três componentes e sob este campo cristalino, o estado fundamental ${}^3A_{2g}(t_{2g}^6 e_g^2)$ torna-se ${}^3B_2^0$.[84]

Figura 94. Divisão dos níveis de energia do Ni^{+2} sob campo octaédrico distorcido C_{2v} da simetria regular O_h.

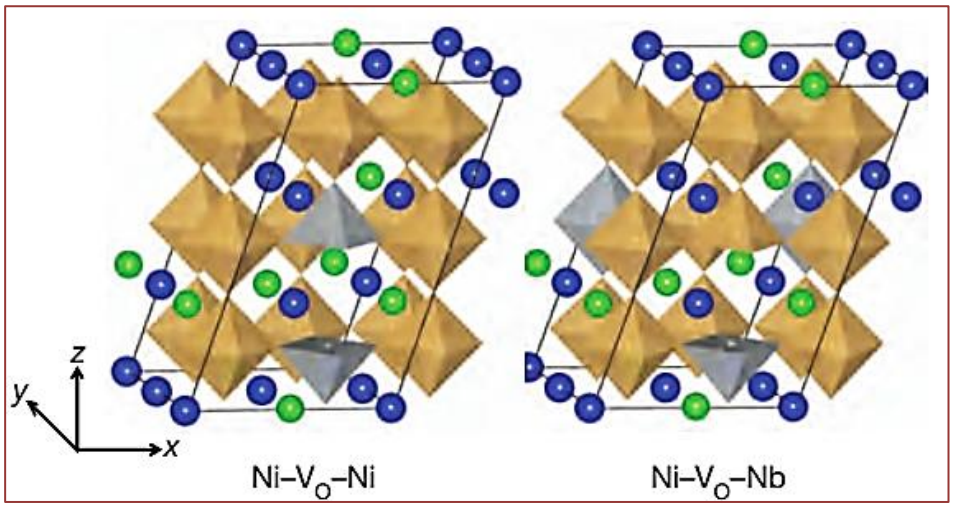


Fonte: Adaptado de Borromei (1981).[65,83]

8.3. CONFIGURAÇÃO DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO

A Figura 95 apresenta a estrutura cristalina do KBNNO, obtida através de cálculo da teoria do funcional da densidade, para composição x = 0,33 usando uma supercélula de 60 átomos.(6) Dois íons de Nb^{+5} são substituídos por Ni^{+2}, e quatro íons de K^{+} são substituídos por Ba^{+2} A substituição gera vacância de oxigênio adjacente ao defeito níquel, com dipolo local (Ni-Vo) adjacente a polarização total P. A Tabela 33 mostra as duas configurações estáveis obtidas com estrutura local Ni^{+2}-Vo-Ni^{+2} e Ni^{+2}-Vo-Nb^{+5}.(6)

Figura 95. Estruturas cristalinas do $(KNbO_3)_8$-$(BaNb_{1/2}Ni_{1/2}O_{2.75})_4$ utilizada no cálculo de teoria do funcional da densidade (DFT).



Fonte: Grinberg I (2013).(6)

Tabela 33. Parâmetro de rede *a* e volume da célula V pseudo-cúbica obtidos por cálculo (DFT) e experimentalmente (DRX).

		a (Å)	*V* (Å^3)
DFT	$KNbO_3$	3.985	63.26
	0.33 KBNNO Ni-Vac-Ni	3.986	63.35
	0.33 KBNNO Ni-Vac-Nb	3.99	63.64
	0.33 KBNNO Ni-O-Ni	3.975	62.86
	0.33 KBNNO Ni-O-Nb	3.971	62.59
Experiment	$KNbO_3$	4.015	64.70
	0.3 KBNNO	4.036	65.74

Fonte: Grinberg I (2013).(6)

REFERÊNCIAS

[1] Choi T, Lee S, Choi J, Kiryukhin V, Cheong W. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO3. Science (80-). 2009;324(Abril):63–6.

[2] Yang SY, Seidel J, Byrnes SJ, Shafer P, Yang C-H, Rossell MD, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. Nat Nanotechnol [Internet]. 2010;5(2):143–7. Available from: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2009.451

[3] Richerson DW. Modern Ceramic Engineering - Properties, processing and use in design. 3rd ed. Taylor & Francis Group; 2006.

[4] Kingery W, Bowen H, Uhlmann D. Introduction to Ceramics. 2th ed. Wiley Interscience; 1976.

[5] Li YW, Sun JL, Meng XJ, Chu JH, Zhang WF. Structural and optical properties of Ba(Cox,Ti1−x)O3 thin films fabricatedby sol-gel process. Appl Phys Lett [Internet]. 2004;85(11):1964–6. Available from: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1786654

[6] Grinberg I, West DV, Torres M, Gou G, Stein DM, Wu L, et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. Nature [Internet]. 2013;503(7477):509–12. Available from: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature12622

[7] Zhou W, Deng H, Yang P, Chu J. Structural phase transition, narrow band gap, and room-temperature ferromagnetism in [KNbO3]1−x[BaNi1/2Nb1/2O3−δ]x ferroelectrics. Appl Phys Lett [Internet]. 2014;105(11):111904. Available from: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4896317

[8] Zhang G, Wu H, Li G, Huang Q, Yang C, Huang F, et al. New high Tc multiferroics KBiFe2O5 with narrow band gap and promising photovoltaic effect. Sci Rep [Internet]. 2013;3(1):1265. Available from: http://www.nature.com/articles/srep01265

[9] Bennett JW, Grinberg I, Rappe AM. New Highly Polar Semiconductor Ferroelectrics through d^8 Cation-O Vacancy Substitution into $PbTiO_3$: A Theoretical Study. J Am Chem Soc [Internet]. 2008;130(51):17409–12. Available from: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja8052249

[10] Bennett JW, Grinberg I, Davies PK, Rappe AM. Pb-free semiconductor ferroelectrics: A theoretical study of Pd-substituted Ba (Ti1-x Cex) O3 solid solutions. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2010;82(18):1–5.

[11] Gou GY, Bennett JW, Takenaka H, Rappe AM. Post density functional theoretical studies of highly polar semiconductive Pb(Ti1-xNix)O3-x solid solutions: Effects of cation arrangement on band gap. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2011;83(20):1–7.

[12] Wang F, Grinberg I, Rappe AM. Band gap engineering strategy via polarization rotation in perovskite ferroelectrics. Appl Phys Lett. 2014;104(15).

[13] Zeman M. Introduction to photovoltaic solar energy. In: Solar Cells. 2016. p. 1–139.

[14] Nelson J. Photons In , Electrons Out : Basic Principles of PV. In: The Physics of Solar Cells. 1st ed. Imperial College Pres; 2003. p. 17–39.

[15] Hegedus S, Luque A. Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics. In: Luque A, Hegedus S, editors. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 1st ed. Wiley; 2003. p. 1–43.

[16] Green M. Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications. In: Solar Cells. 1st ed. Prentice Hall; 1981. p. 1–29.

[17] Priambodo PS, Poespawati NR, Hartanto D, Indonesia U. Solar Cell. In: Kosiachenko L, editor. Sollar Cells - Silicon wafer based techonologies. 2001. p. 1–29.

[18] Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. J Appl Phys. 1961;32(3):510–9.

[19] Jalaja MA, Dutta S. Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics. Adv Mater Lett. 2015;6(7):568–84.

[20] Aberle AG. Thin-film solar cells. Thin Solid Films. 2009;517(17):4706–10.

[21] Conibeer G. Third Generation Photovoltaics. Mater Today. 2007;10(11):42–50.

[22] Tu CS, Chen PY, Chen CS, Chien RR, Hugo Schmidt V, Lin CY. Photovoltaic conversion and quantum efficiency in perovskite multiferroic ceramics. Acta Mater [Internet]. 2018;149:248–55. Available from: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.043

[23] Chynoweth A. Surface space-charge layers in barium titanate. Phys Rev. 1956;102(3):705–14.

[24] Yang SY, Martin LW, Byrnes SJ, Conry TE, Basu SR, Paran D, et al. Photovoltaic effects in BiFeO3. Appl Phys Lett. 2009;95(6):2012–5.

[25] Belinicher VI, Sturman BI. The photogalvanic effect in media lacking a center of symmetry. Sov Phys Usp [Internet]. 1980;23(3):199–223. Available from: http://ufn.ru/ru/articles/1980/3/b/

[26] Seidel J, Fu D, Yang SY, Alarcón-Lladó E, Wu J, Ramesh R, et al. Efficient photovoltaic current generation at ferroelectric domain walls. Phys Rev Lett. 2011;107(12):1–4.

[27] von Baltz R. Theory of the Anomalous Bulk Photovoltaic Effect in Ferroelectrics. Phys Status Solidi. 1978;89(2):419–29.

[28] Koch W, Munser R, Ruppel W, Wurfel P. Bulk photovoltaic effect in BaTiO3. Solid State Commun. 1975;17:847–50.

[29] Yuan Y, Xiao Z, Yang B, Huang J. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. J Mater Chem A. 2014;2(17):6027–41.

[30] Butler KT, Frost JM, Walsh A. Ferroelectric materials for solar energy conversion: Photoferroics revisited. Energy Environ Sci [Internet]. 2015;8(3):838–48. Available from: http://dx.doi.org/10.1039/C4EE03523B

[31] Ganichev S, Ivchenko E, Bel´kov V, Tarasenko S, Sollinger M, Weiss D, et al. Spin-galvanic effect. Nature. 2002;417(May):153–6.

[32] Paillard C, Bai X, Infante IC, Guennou M, Geneste G, Alexe M, et al. Photovoltaics with Ferroelectrics: Current Status and Beyond. Adv Mater. 2016;28(26):5153–68.

[33] Qi T, Curnan MT, Kim S, Bennett JW, Grinberg I, Rappe AM. First-principles study of band gap engineering via oxygen vacancy doping in perovskite A B B´O3 solid solutions. Phys Rev B. 2011;84(24):245206.

[34] Young SM, Rappe AM. First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics. Phys Rev Lett. 2012;109(11):1–5.

[35] Medrano C, Zgonik M, Sonderer N, Beyeler C, Krucker S, Seglins J, et al. Photorefractive effect in Cu- and Ni-doped $KNbO_3$ in the visible and near infrared. J Appl Phys [Internet]. 1994;76(10):5640–5. Available from: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.357070

[36] Kodaira K, Shioya J, Shimada S, Matsushita T. Sintering and dielectric properties of KNbO3. J Mater Sci Lett. 1982;1(7):277–8.

[37] Sundarakannan B, Kakimoto K, Ohsato H. Frequency and temperature dependent dielectric and conductivity behavior of KNbO3 ceramics. J Appl Phys [Internet]. 2003;94(8):5182. Available from: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/94/8/10.1063/1.1610260

[38] Song B, Tang J, Wang Y, Zhang L, Zhang Y, Wang Y, et al. Multiferroic properties of Ba/Ni co-doped KNbO3with narrow band-gap. J Alloys Compd [Internet]. 2017;703:67–72. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.180

[39] Wu P, Wang G, Chen R, Guo Y, Ma X, Jiang D. Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of [KNbO3]1−x[BaNi0.5Nb0.5O3−δ]x synthesized by sol–gel based Pechini method. RSC Adv [Internet]. 2016;6(85):82409–16. Available from: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA15288K

[40] Postnikov A V, Borstel G. F phonons and microscopic structure of orthorhombic calculations. Phys Rev B. 1994;50(22):16403.

[41] Shirane G, Danner H, Pavlovic A, Pepinsky R. Phase transitions in ferroelectric $KNbO_3$. Phys Rev. 1954;93(4):672–3.

[42] Schlapp R, Penney WG. Influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ion. II. The iron group, especially Ni, Cr and Co. Phys Rev. 1932;42:666–86.

[43] Ji W, Yao K, Liang YC. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO3 thin films. Adv Mater. 2010;22(15):1763–6.

[44] Brody PS. Temperature dependence of the short circuit photocurrent in ferroelectric ceramics. Ferroelectrics. 1976;10(1):143–6.

[45] Reddy SL, Endo T, Reddy GS. Electronic (absorption) spectra of 3d transition metal complexes. In: Advanced aspects of spectroscopy. INTECH; 2012. p. 03–48.

[46] Bersuker IB. Electronic structure and properties of transition metal compounds - Introduction to the theory. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & sons; 2010. 789 p.

[47] Tanabe Y, Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. J Phys Soc Japan. 1954;9(5):753–66.

[48] Gushikem Y. Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de Ni^{+2}. Quim Nova. 2005;28(1):153–6.

[49] Kopnin EM, Istomin SY, Dýachenko OG, Antipovl E V, Bordet P, Capponi JJ. Syntheis, structure and resistivity properties of K1-xBaxNbO3 and K0.5Sr0.5NbO3. Mater Res Bull. 1995;30(11):1379–86.

[50] Inorganic Crystal Structure Database - FIZ Karlsruhe [Internet] [Internet]. Available from: http://www.bdec.dotlib.com

[51] CAPES. Bases de Estruturas Cristalinas [Internet]. Available from: http://bdec.dotlib.com.br

[52] Liu H, Gong X, Zhang Z, Wang Z, Li Y, Xiao D, et al. Ferroelectric and Domain Properties of 0.55Pb(Sc1/2Ta1/2)O3-0.45PbTiO3 Thin Films. Ferroelectrics. 2007;357(784002942):259–63.

[53] Lente MH, Povoa JM, Eiras JA. O processo de polarização em cerâmicas de PZT. Cerâmica [Internet]. 2000;46(298):61–6. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000200003&nrm=iso

[54] Hreščak J, Bencan A, Rojac T, Malič B. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate. J Eur Ceram Soc. 2013;33(15–16):3065–75.

[55] Malic B, Jenko D, Holc J, Hrovat M, Kosec M. Synthesis of sodium potassium niobate: A diffusion couples study. J Am Ceram Soc. 2008;91(6):1916–22.

[56] Templeton L, Pask J. Formation of BaTiO3 from BaCO3 and TiO2 in Air and in CO2. J Am Ceram Soc. 1959;42(5):212–6.

[57] Birol H, Damjanovic D, Setter N. Preparation and characterization of KNbO 3 ceramics. J Am Ceram Soc. 2005;88(7):1754–9.

[58] Qi T, Grinberg I, Rappe AM. Band-gap engineering via local environment in complex oxides. Phys Rev B. 2011;224108(83):1–6.

[59] Shen Z, Hu Z, Chong T, Beh C, Tang S, Kuok M. Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in KNbO3. Phys Rev B. 1995;52(6):3976–80.

[60] Hawley CJ, Wu L, Xiao G, Grinberg I, Rappe AM, Davies PK, et al. Structural and ferroelectric phase evolution in [KNbO 3] 1 − x [BaNi 1 / 2 Nb 1 / 2 O 3 − δ] x (x = 0 , 0 . 1). 2017;054117:1–8.

[61] Luisman L, Feteira A, Reichmann K, Luisman L, Feteira A, Reichmann K. Weak-relaxor behaviour in Bi / Yb-doped KNbO3 ceramics. Appl Phys Lett. 2011;99(192901):1–3.

[62] Lente MH, Zanin AL, Andreeta ERM, Santos IA, Garcia D, Eiras JA. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in (1 − x) [Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3] − x Pb Ti O 3 system Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures. Appl Phys Lett. 2004;85(2004):982–4.

[63] Wu M, Lou X, Li T, Li J, Wang S, Li W, et al. Ni-doped SrBi2Nb2O9– Perovskite oxides with reduced band gap and stable ferroelectricity for photovoltaic applications. J Alloys Compd [Internet]. 2017;724(December):1093–100. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.256

[64] Liu X, Tao B, Li Y. Effect of oxygen vacancies on nonlinear dielectric properties of SrTiO 3 thin films. J Mater Sci. 2007;(42):389–92.

[65] Liu H, Chen J, Ren Y, Zhang L, Pan Z, Fan L, et al. Large Photovoltage and Controllable Photovoltaic Effect in PbTiO3-Bi(Ni2/3+xNb1/3−x)O3−δFerroelectrics. Adv Electron Mater. 2015;1(4).

[66] Borromei R, Ingletto G, Oleari L. Low-Temperature Absorption Spectrum of Ni2+ Ion in Single Crystals of Ni2NbBO6. J Chem Soc Faraday Trans 2. 1983;79:847–63.

[67] Borromei R, Ingletto G, Oleari L, Day P. Electronic spectrum of NiII in MgWO4, ZnWO4 and CdWO4 at 4.2K. J Chem Soc Faraday Trans 2. 1981;77:2249–66.

[68] Shenstone AG. The third spectrum of nickel (Ni III). J Opt Soc Am. 1954;44(10):749–59.

[69] Ferguson J. Crystal Spectra of Metal Coordination Compounds. III. Nickel Complexes with Salicylaldehyde and Its Imines. J Chem Phys. 1961;34(2):611–5.

[70] Liehr AD, Ballhausen CJ. Complete theory of Ni(II) and V(III) cubic crystalline fields. Ann Phys (N Y). 1959;2:134–55.

[71] Cheng HL, Zhou WC, Du HL, Luo F, Zhu DM. Effects of dwell time during sintering on electrical properties of 0.98(K0.5Na0.5)NbO3-0.02LaFeO3ceramics. Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed [Internet]. 2013;23(10):2984–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62824-1

[72] Manotham S, Phatungthane T, Tunkasiri T, Chokethawat K. Effects of dwell time sintering on microstructure, Piezoelectric and mechanical properties of modified BNT-based ceramics. Key Eng Mater. 2016;675–676:544–7.

[73] Patel PK, Yadav KL. Dwell time effect CaCu3Ti4O12. Ceram Int [Internet]. 2015;41(9):12386–92. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.072

[74] Enriquez E, Chen A, Harrell Z, Dowden P, Koskelo N, Roback J, et al. Oxygen Vacancy-Tuned Physical Properties in Perovskite Thin Films with Multiple B-site Valance States. Nat Publ Gr [Internet]. 2017;1–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1038/srep46184

[75] Mcafee RJ, Nettleship I. A mesoscale description of microstructure evolution for the sintering of ceramics. Acta Mater. 2005;53:4305–11.

[76] Chen C, Hu Y, Lin H. A novel low temperature sintering process for PMnN-PZT ceramics. Mater Chem Phys. 2006;99(September 2005):26–9.

[77] Gatehouse BM, Wadsley AD. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. Acta Crystallogr [Internet]. 1964;17(12):1545–54. Available from: http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X6400384X

[78] Callister Jr WD. The structure of crystalline solids. In: Materials Science and Engineering - An Introduction. 7th ed. Wiley; 2007. p. 63–71.

[79] Shackelford J. Estrutura cristalina - perfeição. In: Ciência dos Materiais. 6th ed. Pearson Prentice Hall; 2008. p. 69–74.

[80] Leng Y. Scanning Electron Microscopy. In: Materials Characterization - Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. 2nd ed. Wiley-VCH; 2013. p. 127–60.

[81] Tandon SP, Gupta JP. Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Spectra. Phys Status Solidi B. 1970;38(1):363–7.

[82] Wada T. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors -Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra. Shimadzu - Appl News. :1–3.

[83] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H. Multiplets of transition metal ions in crystals. New York: New York: Academic Press; 1970.

[84] Gennari RC, Lang R, Eiras JA, Lente MH. Effects of sintering process on the structural, dielectric, and optical absorption properties of KNbO3 - based ceramics. J Am Ceram Soc. 2018;(December):1–9.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson